



**HAL**  
open science

# Structure électronique des défauts dans les métaux de transition

Guy Allan

► **To cite this version:**

Guy Allan. Structure électronique des défauts dans les métaux de transition. Physique [physics]. Faculté des Sciences de l'Université de Paris, 1970. Français. NNT: . tel-03745685

**HAL Id: tel-03745685**

**<https://hal.science/tel-03745685>**

Submitted on 4 Aug 2022

**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.

T H E S E  
présentée  
A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS  
pour obtenir  
le grade de DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES  
par

GUY ALLAN

---

STRUCTURE ELECTRONIQUE DES DEFAUTS DANS LES METAUX  
DE TRANSITION

---

Soutenue le 26 Janvier 1970 devant la Commission d'Examen

MM. J. FRIEDEL   Président  
A. BLANDIN )  
R. GOMER   ( Examineurs  
P. LENGART)

A mes parents,

A ma femme,

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur J. FRIEDEL qui m'a constamment guidé dans cette étude et m'a aidé de ses nombreux conseils.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance au Docteur G.LEMAN pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Son amitié constante et son dynamisme m'ont aidé à réaliser ce travail.

Je remercie aussi les Docteurs Pierre Lenglard et Michel Lannoo pour leur collaboration amicale.

Je remercie aussi mes camarades du laboratoire de Physique des Solides de l'Institut Supérieur d'Electronique du Nord pour nos discussions sympathiques et toujours enrichissantes.

## TABLE des Matières

---

|   | page |
|---|------|
| Introduction .....  | 1    |
| CHAPITRE I. - Structure électronique d'un cristal semi-infini   | 5    |
| I.1 Structure de bande d'un cristal cubique simple dans l'approximation des liaisons fortes .....                       | 6    |
| I.1.1 Structure d'une bande non dégénérée pour un cristal cubique simple dans l'approximation des liaisons fortes ..... | 6    |
| I.1.2 Energie de cohésion des métaux de transition  | 8    |
| I.2 Structure électronique d'un cristal semi-infini   | 12   |
| I.2.1 Potentiel de perturbation .....   | 13   |
| I.2.2 Calcul de la charge totale déplacée par une coupure suivant un plan (100) .....                                   | 15   |
| I.3 Traitement non self-consistent  | 18   |
| I.3.1 Calcul de la charge déplacée  | 18   |
| I.3.2 Tension superficielle d'une surface (100) d'un cristal cubique simple .....                                       | 19   |
| I.3.3 Calcul de la contribution électronique à l'entropie de formation .....  | 21   |
| I.3.4 Oscillations des charges en fonction de la distance à la surface  | 25   |
| I.4 Traitement self-consistent  | 28   |
| I.4.1 Calcul de la charge déplacée .....  | 29   |
| I.4.2 Tension superficielle. Modèle self-consistent sans dérive .....   | 32   |
| I.4.3 Tension superficielle. Modèle self-consistent avec dérive .....   | 34   |
| I.4.4 Oscillations de charge .....  | 37   |

|   |  |    |
|---|--|----|
| I.5   | Discussion des résultats .....   | 38 |
| CHAPITRE II. - Energie de liaison d'atomes de transition adsorbés<br>sur le tungstène ..... |  |    |
|   |  | 40 |
| II.1  | Adsorption d'atomes de transition sur le tungstène   | 41 |
| II.2  | Modèle 1   | 45 |
| II.3  | Modèle 2   | 50 |
| II.4  | Comparaison avec les résultats expérimentaux .....   | 54 |
| II.5  | Adsorption en position cubique centré sur une sur-<br>face (100) d'un cristal cubique simple ..... | 57 |
| II.6  | Energie de cohésion d'impuretés .....  | 61 |
| II.7  | Discussion des résultats .....   | 75 |
| CHAPITRE III. - Energie de formation d'une lacune dans les<br>métaux de transition .....    |  |    |
|   |  | 77 |
| III.1   | Potentiel de perturbation .....  | 78 |
| III.2   | Traitement non self-consistent .....   | 80 |
| III.2.1   | Potentiel localisé sur le site de la lacune  | 80 |
| III.2.2   | Potentiel sur les sites voisins de la lacune   | 84 |
| III.2.3   | Variations de charge sur les sites voisins<br>de la lacune   | 88 |
| III.3   | Traitement self-consistent .....   | 90 |
| III.3.1   | Potentiel de self-consistence .....  | 90 |
| III.3.2   | Energie de formation sans dérive .....   | 91 |
| III.3.3   | Energie de formation avec dérive .....   | 95 |
| III.4   | Comparaison avec les résultats expérimentaux .....   | 96 |
| III.5   | Lacunes dans des cristaux cubique centré et cubi-<br>que à faces centrées                          | 98 |

|                |  |     |
|----------------|--|-----|
| III.5.1        | Energie de cohésion des cristaux cubiques  | 98  |
| III.5.2        | Energie de formation d'une lacune .....  | 101 |
| III.6          | Lacune en surface d'un cristal cubique simple ...                                    | 105 |
| III.7          | Discussion des résultats.....  | 107 |
| CONCLUSION     | .....  | 109 |
| APPENDICE A. - | Fonctions de Green d'un cristal parfait .....  | 112 |
| A.1            | Fonctions de Green du cristal parfait dans la base<br>des fonctions de Wannier ..... | 112 |
| A.2            | Fonctions de Green du cristal parfait dans la base<br>des fonctions atomiques .....  | 114 |
| APPENDICE B. - |  |     |
| B.1            | Fonctions de Green du cristal coupé dans la base<br>des fonctions de Wannier .....   | 123 |
| B.2.           | Fonctions de Green du cristal coupé dans la base<br>des fonctions atomiques .....    | 124 |
| BIBLIOGRAPHIE  | .....  | 126 |

## INTRODUCTION

---

Plusieurs expériences récentes nous renseignent sur la structure électronique des défauts, notamment les surfaces libres, les lacunes, les adatoms et les impuretés dans les métaux de transition. L'étude des structures électroniques des cristaux parfaits de métaux de transition commence à être assez bien connue et ces structures rendent compte de façon satisfaisante des propriétés de la surface de Fermi de ces métaux telle que celle-ci est décrite par les expériences d'effet de Haas Van Alphen (cas de Pd, Pt, Ni et Cu) ou par les expériences de magnétorésistance (cas de Pd, Ni et Pt).

Il nous a semblé opportun d'étudier les propriétés électroniques des défauts. Ce problème complexe nécessite pour être traité un certain nombre d'approximations ; notons que ceci constitue un modèle de départ pour interpréter les résultats expérimentaux.

Dans une première partie, on introduit ces approximations. On traite ces problèmes de structure électronique dans l'approximation des liaisons fortes, approximation qui est assez bien justifiée pour la bande d des métaux de transition. Quant à la bande s, elle peut être décrite par une bande d'électrons libres et nous négligeons ses effets.



En effet, la largeur assez importante de cette bande entraîne une faible densité d'états et donc des contributions assez faibles aux propriétés étudiées par rapport à la contribution de la bande d.

Nous négligerons aussi tous les effets magnétiques tant dans l'atome que dans le métal. D'autre part, nous ignorerons aussi l'énergie de promotion nécessaire pour passer dans l'atome libre d'une configuration  $d^n s^2$  à  $d^{n+1} s$  ; cette énergie est en fait en partie compensée par l'énergie de cohésion due à la bande s que nous négligeons. De plus, nous utiliserons une structure cubique simple avec seulement une orbitale d par atome et on tient compte de la dégénérescence égale à 5 de la bande d. Cette approximation est d'abord testée par le calcul de l'énergie de cohésion des trois séries de transition. On trouve l'allure correcte de l'énergie de cohésion des métaux des trois séries de transition en fonction du remplissage des bandes, sauf pour la première série où il faudrait tenir compte des effets magnétiques. On montre en particulier que la dissymétrie de ces courbes est reliée au terme de dérive dans l'hamiltonien à un électron ; ce terme devient prépondérant pour les métaux de fin de série. Cette étude de l'énergie de cohésion nous permet de fixer à la fois les largeurs de bande d et les termes de dérive.

On utilise ensuite ces valeurs pour décrire de façon self-consistante la création d'une surface (100) en utilisant les méthodes des fonctions de Green et d'opérateur déphasage, compte tenu de la règle de somme de Friedel. On rend alors compte des phénomènes de surface suivants : tension superficielle, chaleur spécifique et entropie électroniques de surface. On obtient une variation parabolique de la tension superficielle en fonction du remplissage de la bande analogue à la variation d'énergie de cohésion. Ce résultat est en accord qualitatif avec les tensions superficielles des métaux de transition mesurées en phase liquide. La chaleur spécifique électronique, très faible, varie linéairement en T et semble a priori très difficile à dissocier expérimentalement de la

contribution volumique des électrons.

Quant à l'entropie électronique, elle est aussi très faible devant l'entropie due aux vibrations de surface. Elle contribue cependant pour la majeure part à la variation avec la température de l'entropie de surface.

Dans la seconde partie, on considère le phénomène de l'adsorption sur les métaux de transition en se limitant à l'adsorption des métaux de troisième série sur la face (100) du tungstène. On admet que la bande d de W contient 5 électrons et la bande s un électron. C'est approximativement le cas réel de W puisque les expériences d'effet de Haas-Van Alphen donnent environ 4.7 et 1.3 électron pour les bandes d et s.

On suppose que lorsqu'un atome de transition arrive en contact avec le tungstène, il cède un électron à la bande s du métal et de l'atome adsorbé et on est amené à traiter de façon self-consistante le problème d'un niveau d en interaction avec la bande d de W. Si l'on considère que l'atome étranger s'adsorbe en position cubique simple, on rend alors assez bien compte de l'allure générale de la courbe donnant l'énergie d'adsorption en fonction du numéro atomique de l'atome adsorbé, mais les valeurs trouvées sont alors approximativement deux à trois fois plus faibles que les valeurs expérimentales observées en désorption par effet de champ. Ceci est simplement lié au fait que dans notre approximation, il y a une seule intégrale de résonance entre le métal et l'atome adsorbé. Dans le cas réel du tungstène, l'atome étranger s'adsorbe en position cubique centrée et possède alors quatre liaisons avec le tungstène.

On montre que si l'on tient compte dans notre modèle de quatre intégrales de résonance, on trouve alors le bon ordre de grandeur pour cette énergie de liaison.

Dans la dernière partie, on considère l'énergie de formation de lacune dans les métaux de transition. On traite ce problème toujours dans la même approximation que la structure de bande de la première partie et on considère le cas où la lacune se trouve en volume ou en surface. On traite seulement la partie électronique du problème de création de la lacune, ce qui conduit à sousestimer l'énergie de formation. En effet, celle-ci ne peut être que diminuée par la relaxation. Cette énergie de formation d'une lacune a été calculée dans les structures cubique centré et cubique à faces centrées dans l'approximation d'une orbitale  $d$  par atome. On trouve essentiellement que cette énergie est peu sensible à la structure réelle du métal, ce qui justifie d'une certaine manière le fait d'utiliser une structure cubique simple pour une première étude de structure électronique de défauts comme surface, adatome et lacune.

## CHAPITRE I

### STRUCTURE ELECTRONIQUE D'UN CRISTAL SEMI-INFINI

Le problème de la structure électronique d'une surface a été traité par différentes méthodes. Ce regain d'intérêt manifesté depuis ces dernières années tant au point de vue expérimental que théorique semble s'expliquer par une amélioration des techniques expérimentales.

Nous avons utilisé quant à nous un modèle assez simple pour décrire la bande d des métaux de transition. Le grand avantage de ce modèle est de donner d'assez bons résultats sans grande complication de calculs. Ainsi, nous allons étudier un cristal cubique simple et décrire sa bande d par la méthode des liaisons fortes appliquée à une bande non dégénérée. Nous appliquerons nos résultats aux métaux de transition. Bien qu'ils cristallisent dans d'autres systèmes que le cubique simple et que leur bande d soit une bande dégénérée, on montrera que notre modèle rend assez bien compte de l'énergie de cohésion. Ceci permet d'espérer que nous saurons aussi assez bien décrire d'autres propriétés de ces métaux telle que la structure électronique d'une surface, la tension superficielle ou les oscillations de charges créées par la surface.

Nous ferons d'abord un traitement non self-consistent de la surface. Ce modèle nous permettra de calculer l'ordre de grandeur des variations de charge en fonction de la distance à la surface. Ces variations de charge sont très localisées au voisinage de la surface et dans le calcul self-consistent que nous effectuerons ensuite, nous supposerons que le potentiel de self-consistence est notable uniquement dans le plan de surface. Dans ces deux modèles nous calculerons la

tension superficielle, la variation de chaleur spécifique électronique et l'entropie de surface et nous pourrons ainsi mettre en évidence l'influence de la self-consistence sur les propriétés étudiées.

### I.1 Structure de bande d'un cristal cubique simple dans l'approximation des liaisons fortes.

La bande d des métaux de transition est assez bien décrite dans l'approximation des liaisons fortes<sup>3</sup>. En effet, la bande d de ces métaux est étroite (typiquement 5 à 7 eV) et l'état d'un électron d dans le cristal est proche de ce qu'il était dans l'atome isolé. Ce modèle rend assez bien compte d'une variation parabolique de nombreuses propriétés des métaux de transition telles que, par exemple, l'énergie de cohésion ou les constantes élastiques<sup>4</sup>. La contribution des électrons s supposés libres sera considérée comme négligeable.

Le niveau d de l'atome libre donne naissance dans le cristal à une bande d dégénérée pouvant contenir 10 électrons compte tenu du spin. Nous allons étudier en fait une bande non dégénérée (bande s) dans l'approximation des liaisons fortes et multiplier nos résultats par 5 pour tenir compte de la dégénérescence du niveau d. On conservera le caractère fondamental de la bande d (faible largeur de bande et forte densité d'états) en plaçant 10 électrons dans le modèle de bande obtenu. Nous allons maintenant décrire brièvement cette structure de bande<sup>1</sup>.

#### I.1.1 Structure d'une bande non dégénérée pour un cristal cubique simple dans l'approximation des liaisons fortes.

Puisque l'état d'un électron dans le cristal est proche de son état dans l'atome isolé, développons les ondes de Bloch  $|\underline{k}\rangle$  suivant la base des orbitales atomiques centrées sur tous les sites  $\underline{R}_j$  du réseau cristallin :

$$|\underline{k}\rangle = \frac{1}{N^{3/2}} \sum_{\underline{R}_j} e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}_j} |\varphi(\underline{r} - \underline{R}_j)\rangle \quad (\text{I.1})$$

où N est le nombre d'atomes du cristal

$\vec{k}$  le vecteur d'onde

$|\varphi(\vec{r} - \vec{R}_j)\rangle$  l'orbitale atomique centrée en  $\vec{R}_j$

L'hamiltonien à un électron du système s'écrit si on néglige le couplage spin-orbite :

$$H_0 = T + \sum_j V(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (I.2)$$

avec T opérateur énergie cinétique

$V(\vec{r} - \vec{R}_j)$  potentiel du réseau centré au site  $\vec{R}_j$

Nous négligerons le recouvrement entre orbitales atomiques centrées sur des sites différents soit :

$$\langle \varphi(\vec{r} - \vec{R}_i) | \varphi(\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle = \delta_{ij}$$

Parmi les intégrales faisant intervenir le potentiel  $V(\vec{r} - \vec{R}_j)$  et des orbitales atomiques  $|\varphi(\vec{r} - \vec{R}_i)\rangle$  et  $|\varphi(\vec{r} - \vec{R}_k)\rangle$ , nous ne conserverons que celles faisant intervenir le potentiel et les orbitales centrés sur des premiers voisins, soit l'intégrale de résonance  $\gamma$  et l'intégrale de dérive  $\alpha$  :

$$\gamma = \langle \varphi(\vec{r} - \vec{R}_j) | V(\vec{r} - \vec{R}_i) | \varphi(\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle \quad (I.4)$$

$$\alpha = \langle \varphi(\vec{r} - \vec{R}_i) | V(\vec{r} - \vec{R}_i) | \varphi(\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle \quad (I.5)$$

$\vec{R}_i$  et  $\vec{R}_j$  étant des sites premiers voisins.

Nous prendrons donc l'approximation des liaisons fortes dans sa forme la plus simple, c'est-à-dire limitée aux premiers voisins.

Compte tenu de ces approximations, les ondes de Bloch  $|\underline{k}\rangle$  sont fonctions propres de l'hamiltonien  $H_0$  :

$$H_0 |\underline{k}\rangle = E(\underline{k}) |\underline{k}\rangle \quad (\text{I.6})$$

$$\text{avec}^1 \quad E(\underline{k}) = E_0 - 6\alpha - 2\gamma (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad (\text{I.7})$$

où  $E_0$  est l'énergie du niveau atomique et  $a$  le paramètre du réseau.

Pour montrer que ce modèle de bandes peut rendre assez bien compte des propriétés des métaux de transition si on ajuste les paramètres  $\alpha$  et  $\gamma$ , nous allons calculer l'énergie de cohésion de ces métaux en supposant qu'elle provient uniquement de la bande d du cristal.

### I.1.2 Energie de cohésion des métaux de transition<sup>2</sup>

L'énergie de cohésion s'écrit comme la différence des énergies des électrons d dans le cristal et dans l'atome isolé. Dans l'approximation de Hartree si on néglige les corrélations entre électrons, cette énergie s'écrit :

$$E_c = \frac{10}{N} \sum_{\underline{k} \text{ occ}} E(\underline{k}) - p E_0 \quad (\text{I.8})$$

où  $p$  est le nombre d'électrons d par atome .

Cette énergie peut encore s'écrire en fonction de la densité d'états  $n(E)$  :

$$E_c = \int_{E_F^0}^{E_0} n(E) (E - E_0) dE \quad (\text{I.9})$$

$E_F^0$  est le niveau de Fermi défini par

$$p = \int_{E_F^0}^{E_0} n(E) dE \quad (I.10)$$

Posons

$$\mathcal{E} = E - (E_0 - 6\alpha) \quad (I.11)$$

On obtient alors

$$E_c = \int_{E_F^0}^{E_0} n(\mathcal{E}) \mathcal{E} d\mathcal{E} - 6 p \alpha \quad (I.12)$$

De la densité d'états  $n(\mathcal{E})$  déterminée dans l'appendice A, on déduit par un calcul numérique la quantité

$$\mathcal{E}_c = \frac{1}{20\gamma} \int_{E_F^0}^{E_0} n(\mathcal{E}) \mathcal{E} d\mathcal{E} \quad (\text{fig.1}).$$

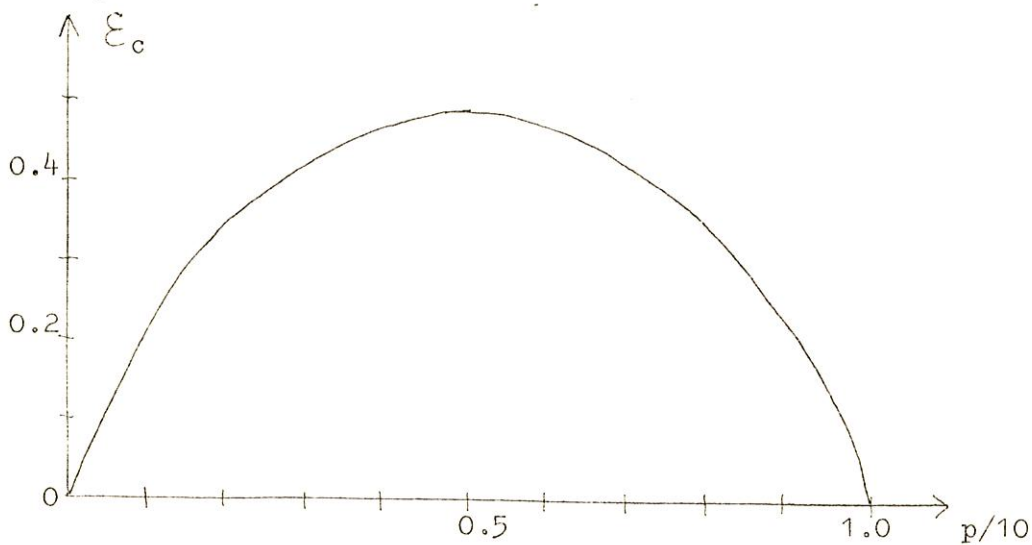
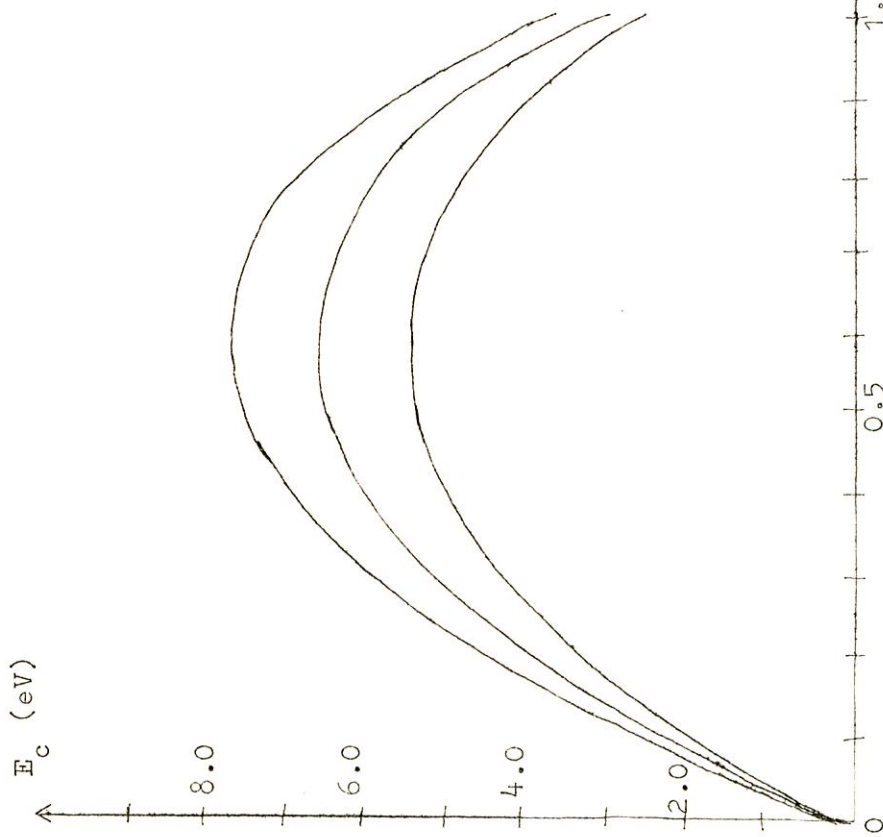
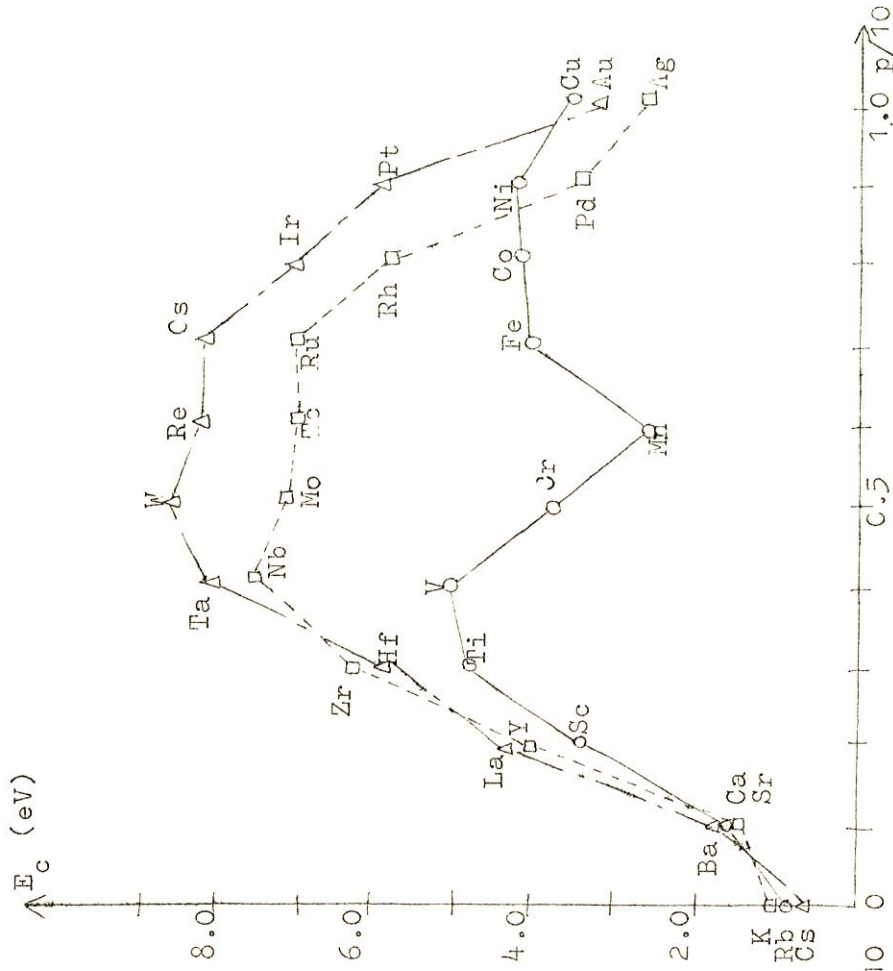


Figure 1 : Courbe représentant  $\mathcal{E}_c$  en fonction du remplissage de la bande  $p/10$ .





a)



b)

Figure 2 : Energie de cohésion des métaux de transition:  
 a) Théorique.  
 b) expérimentale.

En comparant avec les résultats expérimentaux<sup>4</sup> de la fig. 2b, on peut

|                 | 1ère série | 2ème série | 3ème série |
|-----------------|------------|------------|------------|
| $12\gamma$ (eV) | 5          | 6          | 7          |
| $6\alpha$ (eV)  | 0,25       | 0,30       | 0,35       |

TABEAU I

Valeurs des paramètres de structure de bande.

ajuster  $\alpha$  et  $\gamma$  pour obtenir les courbes de la figure 2 a pour les trois séries de transition. On voit que l'accord peut être assez bon sauf pour la première série où interviennent des phénomènes d'ordre magnétique. Les valeurs des paramètres de structure de bande utilisés sont données dans le tableau I. Elles diffèrent assez peu de celles de la référence 3 où on prenait une densité d'états constante.

Nous avons étudié l'énergie de cohésion pour déterminer les intégrales de résonance  $\gamma$  et de dérive  $\alpha$  que nous utiliserons par la suite. Ces résultats sur l'énergie de cohésion suggèrent aussi que :

- l'influence de la structure cristalline est assez faible dans le calcul de l'énergie de cohésion. Ceci est d'ailleurs corroboré par les résultats des mesures des chaleurs de transformation allotropiques qui sont beaucoup plus faibles que les chaleurs de sublimation.
- si l'on calcule avec ces paramètres de structure de bande d'autres énergies telle la tension superficielle, l'allure des courbes en fonction du remplissage de la bande d et les

valeurs obtenues pouvant être relativement bonnes. Si notre description de la bande d est grossière, elle pourra cependant assez bien rendre compte des propriétés des métaux de transition liées à la description moyenne de la bande d.

## I.2 Structure électronique d'un cristal semi-infini.

Nous allons utiliser cette structure de bande pour l'étude de la structure électronique d'une surface. Parmi les nombreuses méthodes<sup>5-12</sup> utilisées pour étudier les effets d'une surface sur les états de phonons et des électrons, la méthode des fonctions de Green, vue les résultats obtenus pour les défauts localisés, semble être une des plus intéressantes. Bien que cette méthode soit relativement lourde puisqu'elle s'applique en fait à tous les types de défauts et n'est donc pas particulière à l'étude des surfaces, cette méthode présente l'avantage d'exprimer facilement les variations des grandeurs physiques du cristal lorsque l'on le perturbe.

Dans tout ce paragraphe, nous utiliserons un formalisme développé par Brown<sup>14</sup> pour appliquer la méthode des fonctions de Green aux défauts étendus. Nous nous intéresserons seulement pour des raisons de simplicité de calcul, à une surface (100) d'un cristal cubique simple. Toute autre surface nécessiterait des calculs numériques un peu plus longs que ceux que nous avons été amenés à faire.

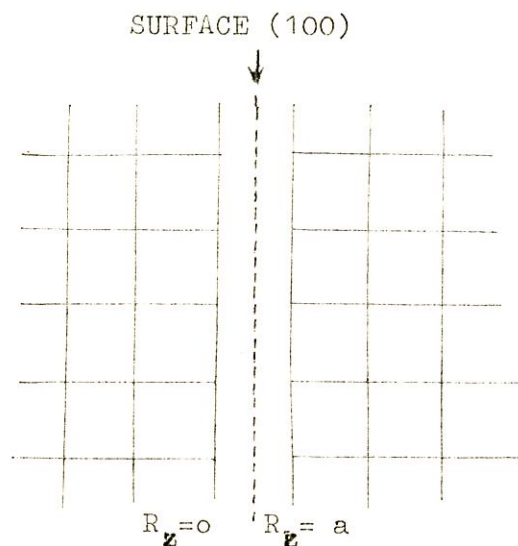


Figure 3 : Modèle de surface.

### I.2.1 Potentiel de perturbation.

Nous négligerons la relaxation des plans d'atomes de surface, celle-ci pouvant d'ailleurs se traiter si l'on connaissait suffisamment bien la variation des intégrales  $\alpha$  et  $\gamma$  avec la distance interatomique ainsi que la variation des constantes de force entre atomes.

Pour créer une surface (100) dans un cristal cubique simple infini<sup>17</sup>, nous couperons toutes les liaisons entre deux plans (100) voisins (fig.3). L'effet de cette coupure sur la structure électronique pourra être représenté par un potentiel perturbateur que l'on traitera par la méthode des déphasages self-consistente<sup>15-16</sup>. En effet, cette coupure introduit des variations de charge électronique plus ou moins localisées au voisinage de la surface. On supposera que ces charges n'induisent de potentiel de self-consistence notable que dans le plan de surface. Cette approximation est nécessitée par le fait qu'il est

difficile de calculer exactement des potentiels de Coulomb lorsqu'on connaît la distribution des charges.

Nous traiterons ce potentiel comme un paramètre que l'on définira en utilisant la règle de Friedel : le déphasage au niveau de Fermi est nul puisque la variation totale de charge due à la coupure est nulle.

Brown<sup>14</sup> définit des fonctions de Wannier  $|R_z, \underline{r}, \underline{k}_*\rangle$  localisées dans des plans (100) situés à la distance  $R_z$  de la surface,  $\underline{k}_*$  étant la composante parallèle à la surface du vecteur d'onde  $\underline{k}$  :

$$|R_z, \underline{r}, \underline{k}_*\rangle = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{\underline{k}_z} e^{-i\underline{k}_z \cdot R_z} |\underline{k}\rangle \quad (\text{I.13})$$

Les éléments de matrice du potentiel de perturbation dans cette base s'écrivent alors :

$$V(\underline{k}_*, R_z, R'_z) = \langle R'_z, \underline{r}, \underline{k}'_* | V(\underline{r}) | R_z, \underline{r}, \underline{k}_* \rangle \quad (\text{I.14})$$

$$= \delta_{\underline{k}'_* \underline{k}_*} \frac{1}{N^2} \sum_{\underline{R}_*, \underline{R}'_*} e^{i\underline{k}_* \cdot (\underline{R}_* - \underline{R}'_*)} \int \phi(\underline{r} - \underline{R}_z - \underline{R}'_*) V(\underline{r}) \phi(\underline{r} - \underline{R}'_z - \underline{R}'_*) d\underline{r} \quad (\text{I.15})$$

Vue nos approximations, lorsque l'on coupe le cristal infini suivant un plan (100), la matrice du potentiel de perturbation  $\mathcal{V}$  dans la base des fonctions de Wannier n'a que 4 éléments non nuls :

$$\mathcal{V} = \begin{matrix} & |o, \underline{r}, \underline{k}_*\rangle & |a, \underline{r}, \underline{k}_*\rangle \\ \begin{matrix} \langle o, \underline{r}, \underline{k}_* | \\ \langle a, \underline{r}, \underline{k}_* | \end{matrix} & \begin{pmatrix} \alpha + \delta V & \gamma \\ \gamma & \alpha + \delta V \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (\text{I.16})$$

où  $\alpha$  et  $\gamma$  sont les intégrales définies en I.1 et  $\delta V$  est l'élément de matrice intraatomique du potentiel de self-consistence. Les intégrales intervenant dans les liaisons coupées sont rigoureusement égales à  $\alpha$  et  $\gamma$  et ne dépendent pas du potentiel de self-consistence. Nous négligeons donc les variations des intégrales de dérive et de résonance dans les cristaux semi-infinis au voisinage de la coupure, variations qui seraient dues au potentiel de self-consistence.

Nous allons maintenant traiter ce potentiel perturbateur par la méthode des fonctions de Green.

I.2.2 Calcul de la charge totale déplacée par une coupure suivant un plan (100).

L'origine étant prise dans le plan gauche de la coupure, les éléments de matrice de l'opérateur de Green  $G_0^+$  dans la base des fonctions de Wannier s'écrivent :

$$G_{lm}^0 = G_{\frac{R_z}{a} \frac{R'_z}{a}}^0 = \langle R_z, r, \underline{k}_* | \frac{1}{E - H_0 + i\eta} | R'_z, r, \underline{k}_* \rangle \quad (I.17)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\underline{k}_z} \frac{e^{ik_z(R_z - R'_z)}}{E - E(\underline{k}) + i\eta} = \frac{1}{N} \sum_{\underline{k}_z} \frac{e^{ik_z a(1-m)}}{E - E(\underline{k}) + i\eta} \quad (I.18)$$

$$= G_{ml}^0 \quad (I.19)$$

$\eta$  étant une quantité positive tendant vers zéro,  $H_0$  et  $E(\underline{k})$  sont l'hamiltonien et les énergies définies en I.1.

La matrice correspondant aux éléments non nuls de  $\mathcal{V}$  est donc :

$$G_0^+ = \begin{pmatrix} G_{00}^0 & G_{01}^0 \\ G_{10}^0 & G_{00}^0 \end{pmatrix} \quad (I.20)$$

Ses différents termes sont calculés dans l'appendice A.

Pour simplifier les calculs, nous sommes amenés à effectuer le changement de base suivant :

$$|S\rangle = \frac{|o, \underline{r}, \underline{k}_*\rangle + |a, \underline{r}, \underline{k}_*\rangle}{\sqrt{2}} \quad ; \quad |AS\rangle = \frac{|o, \underline{r}, \underline{k}_*\rangle - |a, \underline{r}, \underline{k}_*\rangle}{\sqrt{2}} \quad (\text{I.21})$$

Dans cette base,  $\mathcal{V}$  et  $\mathcal{G}_o^+$  deviennent :

$$\mathcal{V} = \begin{pmatrix} \delta V + \alpha + \gamma & 0 \\ 0 & \delta V + \alpha - \gamma \end{pmatrix} \quad (\text{I.22})$$

$$\mathcal{G}_o^+ = \begin{pmatrix} \mathcal{G}_S & 0 \\ 0 & \mathcal{G}_{AS} \end{pmatrix} \quad (\text{I.23})$$

$$\text{où } \mathcal{G}_S = \mathcal{G}_{o0}^o + \mathcal{G}_{o1}^o = \frac{1}{2\gamma} - \frac{i}{2\gamma} \sqrt{\frac{-(E-\delta+2\gamma)}{E-\delta+2\gamma}} \quad (\text{I.24})$$

$$\mathcal{G}_{AS} = \mathcal{G}_{o0}^o - \mathcal{G}_{o1}^o = -\frac{1}{2\gamma} - \frac{i}{2\gamma} \sqrt{\frac{E-\delta+2\gamma}{-(E-\delta-2\gamma)}} \quad (\text{I.25})$$

si E est compris entre  $\delta - 2\gamma$  et  $\delta + 2\gamma$

$$\text{et } \mathcal{G}_S = \frac{1}{2\gamma} - \frac{1}{2\gamma} \sqrt{\frac{E-\delta-2\gamma}{E-\delta+2\gamma}} \quad (\text{I.26})$$

$$\mathcal{G}_{AS} = -\frac{1}{2\gamma} + \frac{1}{2\gamma} \sqrt{\frac{E-\delta+2\gamma}{(E-\delta-2\gamma)}} \quad (\text{I.27})$$

en dehors de cet intervalle.

On a posé :

$$\delta = E_0 - 6\alpha - 2\gamma (\cos k_x a + \cos k_y a) \quad (I.28)$$

Le déphasage partiel<sup>15</sup>  $\eta(k_*, E)$  est donné par :

$$\eta(k_*, E) = - \text{Arg} \det (I - \mathcal{V} \mathcal{G}_0^+) \quad (I.29)$$

$$= \eta_S(k_*, E) + \eta_{AS}(k_*, E) \quad (I.30)$$

avec

$$\eta_S(k_*, E) = - \text{Arc} \text{tg} \frac{\delta V + \alpha + \gamma}{\delta V + \alpha - \gamma} \sqrt{\frac{-(E - \delta - 2\gamma)}{E - \delta + 2\gamma}} \quad (I.31)$$

et

$$\eta_{AS}(k_*, E) = + \text{Arc} \text{tg} \frac{\delta V + \alpha - \gamma}{\delta V + \alpha + \gamma} \sqrt{\frac{E - \delta + 2\gamma}{-(E - \delta - 2\gamma)}} \quad (I.32)$$

Pour que les fonctions propres des demi-cristaux  $\Psi_I$  et  $\Psi_{II}$  qui sont respectivement égales à la somme et à la différence des fonctions symétrique et antisymétrique de phases  $\eta_S(k_*, E)$  et  $\eta_{AS}(k_*, E)$  aient des modules égaux, il faut que les déphasages  $\eta_S$  et  $\eta_{AS}$  diffèrent de  $\pi/2$ . (figure 3 bis)

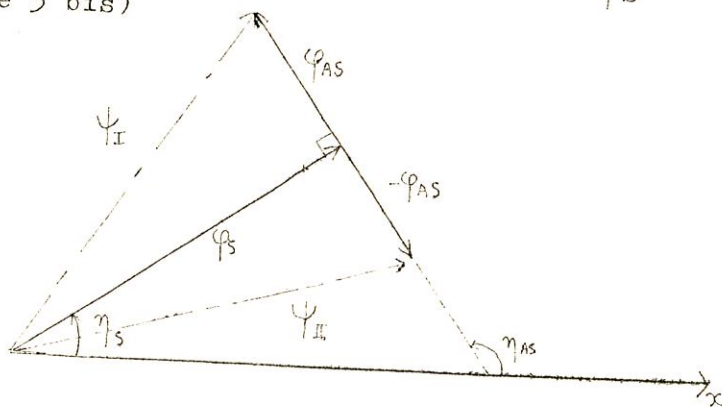


Figure 3 bis : Fonctions propres  $\Psi_I$  et  $\Psi_{II}$ .

C'est bien ce que nous obtenons et les charges sont donc bien symétriques par rapport à la surface (100).



Nous allons maintenant considérer deux cas :

-  $\delta V + \alpha = 0$  : nous supposons que les variations de charge sont très faibles : nous négligerons donc le potentiel de self-consistence ainsi que d'ailleurs l'intégrale de dérive. En calculant les variations de charge en fonction de la distance à la surface, on pourra voir s'il est raisonnable d'envisager le second cas.

-  $\delta V + \alpha \neq 0$  : nous tiendrons ici compte du potentiel de self-consistence uniquement dans le plan de surface, potentiel qui doit satisfaire à la règle de somme de Friedel<sup>16</sup>.

### I.3 Traitement non self-consistent

Le calcul que nous allons ici effectuer a été en partie fait par d'autres auteurs par la méthode des moments<sup>18-19</sup>. Il peut constituer dans ce cas particulier un test pour nos calculs et une comparaison entre les possibilités de chaque méthode et la longueur des calculs nécessaires.

Après avoir calculé la variation totale de densité d'états, nous calculerons la tension superficielle pour une surface (100) d'un cubique simple puis les oscillations de charge en fonction de la distance au plan de surface.

#### I.3.1 Calcul de la charge déplacée

Dans ce cas où

$$\delta V + \alpha = 0 \quad (I.33)$$

le déphasage partiel  $\eta(k_*, E)$  se simplifie et peut s'écrire :

$$\eta(k_*, E) = \text{Arc sin } \frac{E - \delta}{2\gamma} \quad \text{pour } \delta - 2\gamma \leq E \leq \delta + 2\gamma \quad (I.34)$$

$$= 0 \quad \text{ailleurs} \quad (I.35)$$

Ce déphasage est représenté sur la fig. 4. On remarque que nous n'obtenons pas d'états liés de surface.

Le déphasage total  $\eta(E)$  est relié à la charge totale déplacée

$\Delta N(E)$  par atome de surface :

$$\Delta N(E) = \frac{10}{\pi} \eta(E) = \frac{10}{\pi} \left(\frac{a}{2\pi}\right)^2 \int_{-\pi/a}^{+\pi/a} \int_{-\pi/a}^{+\pi/a} \eta(\tilde{k}_*, E) dk_x dk_y \quad (I.36)$$

$$= \int^E \Delta n(E') dE' \quad (I.37)$$

$\Delta n(E')$  est la variation de densité d'états due à la coupure. Après intégration numérique, on obtient la courbe de la fig.5. Nous verrons plus loin que l'on obtient exactement le même résultat que celui trouvé par la méthode des moments<sup>18-19</sup>.

### 1.3.2 Tension superficielle d'une surface (100) d'un cristal cubique simple

La tension superficielle est la différence d'énergie entre le cristal infini et notre cristal coupé. Nous négligerons les interactions entre électrons d ainsi que les corrélations. On peut espérer qu'elles se compensent à peu près au cours de la différence des énergies. Dans l'approximation de Hartree, la tension superficielle se réduit donc à la différence des énergies à un électron.

Ce modèle de surface non self-consistent entraîne une variation<sup>18-19</sup> non physique du niveau de Fermi. En tenant compte de celle-ci, on obtient

$$\gamma_S = - \int^{E_F^0} \Delta N(E) dE \quad (I.38)$$

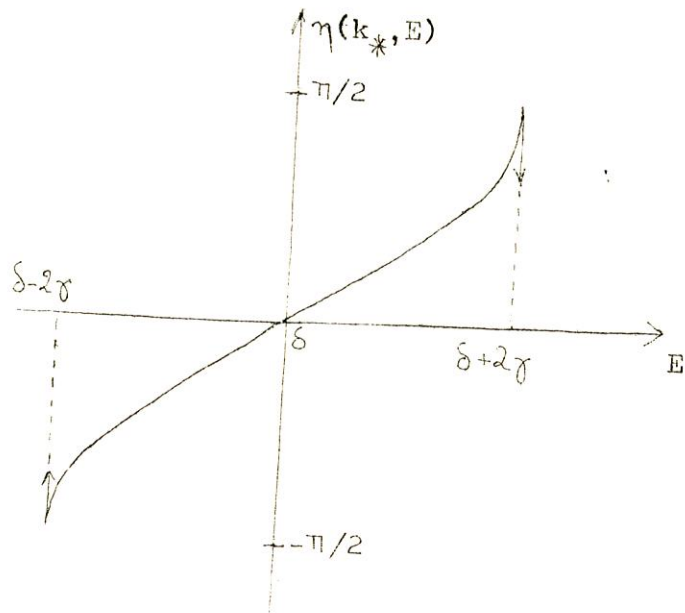


Figure 4 : Déphasage partiel  $\eta(k_*, E)$ .

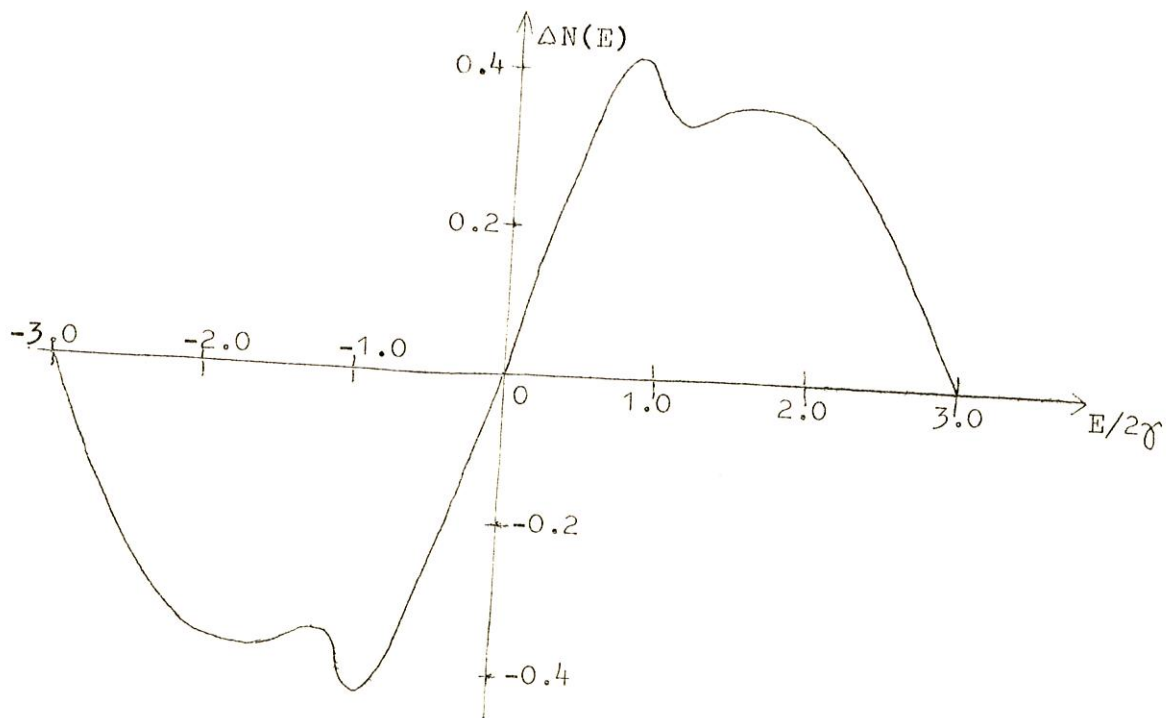


Figure 5 : Charge totale déplacée par la surface.

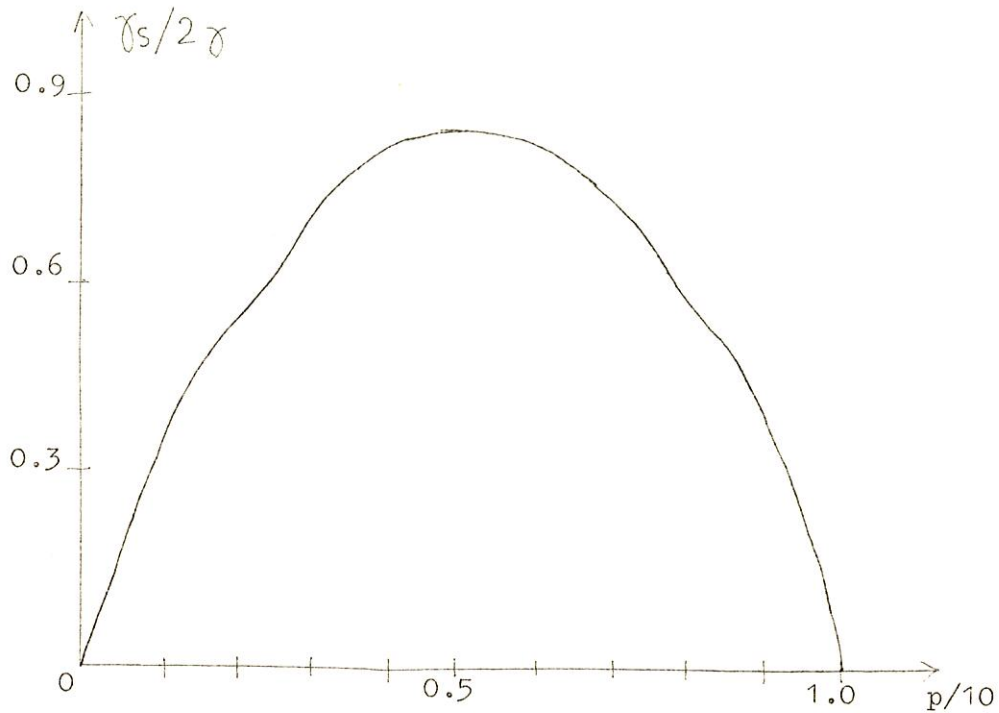


Figure 6 : Tension superficielle en fonction du remplissage de la bande  $p/10$ .

Le résultat de ce calcul est donné par la fig.6 et nous comparerons plus loin avec les résultats expérimentaux<sup>20</sup>.

### I.3.3 Calcul de la contribution électronique à l'entropie de formation.

Il est intéressant de comparer la contribution des électrons à celle des phonons pour l'entropie de formation d'une surface. Pour cela nous allons d'abord calculer la variation de chaleur spécifique introduite par la surface.

Pour ce calcul, nous nous placerons dans le cas d'une bande à

demi-pleine. En effet à cause de la symétrie de la densité d'états du cristal infini et du cristal coupé, le niveau de Fermi pour une bande à demi-pleine ne varie pas avec la température.

La variation de chaleur spécifique par atome de volume sera donnée par :

$$N \Delta C_v = \int_{-\infty}^{+\infty} E \Delta n(E) \frac{df}{dT} dE \quad (I.39)$$

$f(E,T)$  est la fonction de Fermi.

La variation de  $N \Delta C_v$  avec la température est représentée sur la fig.7.

La contribution électronique  $S_e$  à l'entropie de formation  $S_{tot}$  est reliée à  $\Delta C_v (T)$

$$S_e = \frac{N}{2} \int_0^T \frac{\Delta C_v(T')}{T'} dT' \quad (I.40)$$

et est donnée par la fig. 8.

Nous pouvons comparer avec la contribution des phonons  $S_{ph}$ . Dans l'approximation harmonique, pour un cristal cubique simple et à température élevée où l'on mesure généralement l'entropie de surface,  $S_{ph}$  est sensiblement constant<sup>21</sup> :

$$S_{ph} = k \left[ 0.309 - \frac{3}{2(12)^2} \left( \frac{T_D}{T} \right)^2 - \frac{3}{80(12)^2} \left( \frac{T_D}{T} \right)^4 + \mathcal{O} \left( \frac{T_D^2}{T^6} \right) \right] \quad (I.41)$$

où  $T_D$  est la température de Debye.

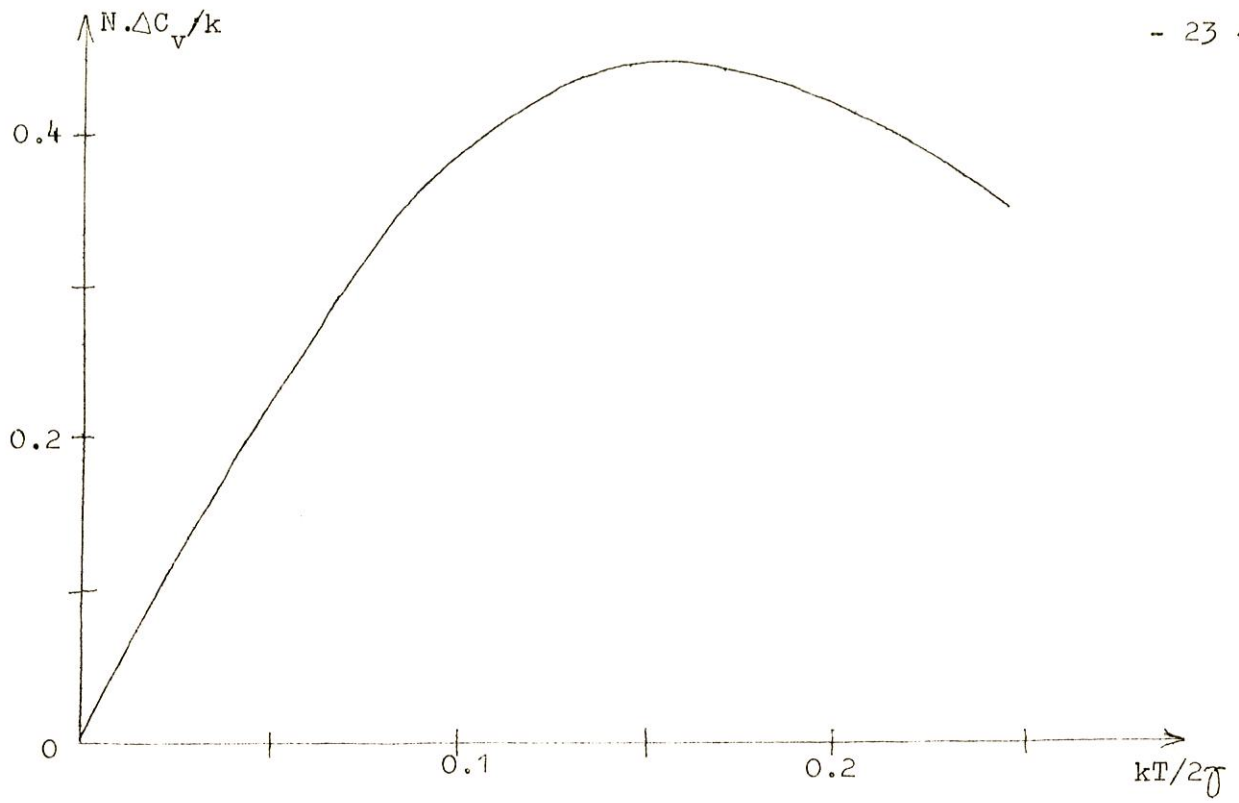


Figure 7 : Variation de chaleur spécifique due à la surface pour une bande à demi-pleine.

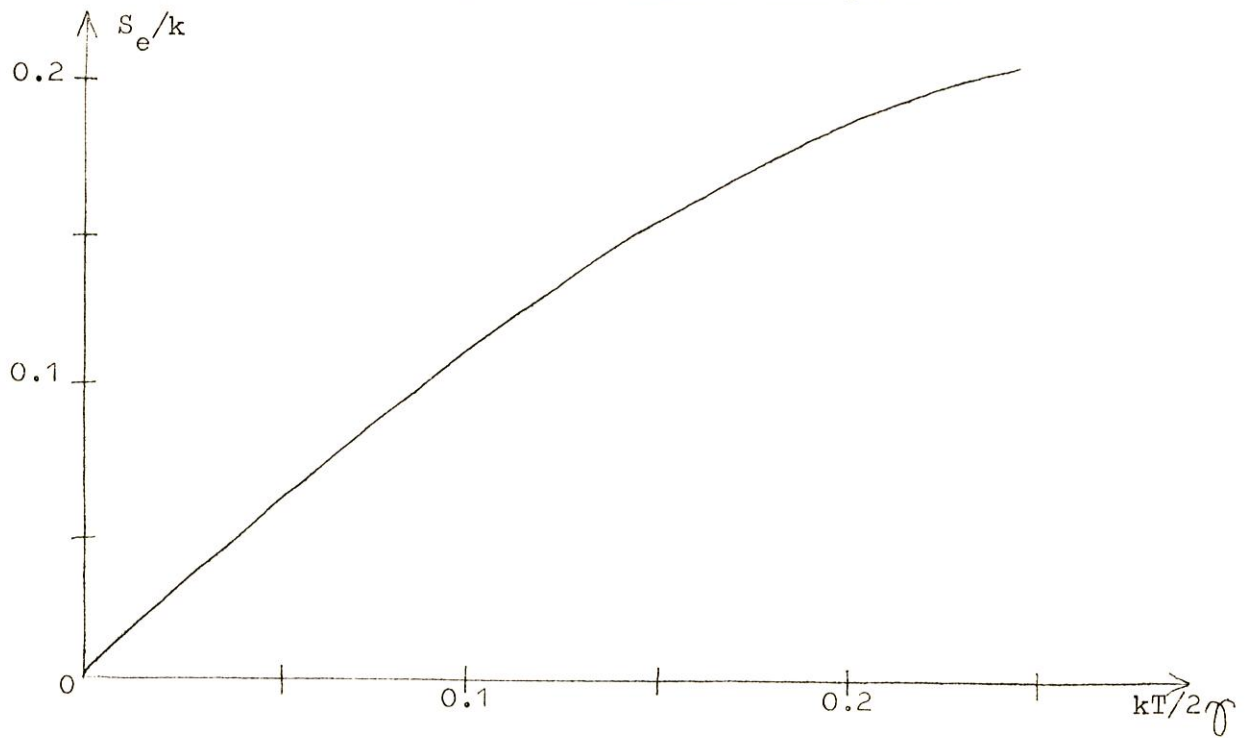


Figure 8 : Contribution électronique à l'entropie de surface pour une bande à demi-pleine.

Nous allons appliquer ces résultats aux cas de l'argent et du Molybdène. Ces métaux ne cristallisent <sup>pas</sup> dans le système cubique simple mais nous ne les utilisons qu'à titre de comparaison (Tableau II).

|           | Valeur Approximative de $\gamma$ en eV | $T_D$ °K | T = 350° K |         | T = 1000° K |         |
|-----------|--|----------|------------|---------|-------------|---------|
|           |  |          | $S_{ph}/k$ | $S_e/k$ | $S_{ph}/k$  | $S_e/k$ |
| Argent    | 0.7                                    | 215 *    | 0.305      | 0.003   | 0.309       | 0.007   |
| Molybdène | 0.5                                    | 380 *    | 0.296      | 0.017   | 0.307       | 0.044   |

TABLEAU II

Contribution des électrons et des phonons à l'entropie de surface.

\* Ref. 1 p.14

On voit que dans les deux cas, la contribution électronique est faible mais la variation de l'entropie de surface avec la température est donnée presque uniquement par le terme électronique.

A 1000°K, dans le cas du Molybdène (bande d contenant 5 électrons), elle représente environ 15% de la contribution due aux phonons alors que dans le cas de l'argent (bande s avec seulement 1 électron) elle est beaucoup plus faible.

Nous trouvons ici un résultat comparable à celui de la chaleur spécifique électronique ~~par~~ rapport à la chaleur spécifique due aux phonons :

- faible valeur du terme électronique pour une bande s
- contribution plus importante pour une bande d mais celle-ci reste faible.

- dans l'approximation harmonique et à température élevée, la variation avec la température est linéaire et est due en grande partie au terme électronique.

#### I.3.4 Oscillations des charges électroniques en fonction de la distance à la surface.

Il est intéressant de connaître les variations de charge quand on s'éloigne de la surface, elles pourraient entre autres permettre un premier calcul de potentiel de self-consistence.

En appliquant la formule trouvée dans l'appendice B pour le calcul des fonctions de Green d'un cristal coupé au cas où l'on néglige le potentiel de self-consistence, on obtient pour l'élément de matrice de l'opérateur  $G^+$  pris entre fonctions atomiques centrées au site  $(i,j,l)$

$$G_{ijl} = \left(\frac{a}{2\pi}\right)^3 \iiint_{Z.B.} \frac{1 - \cos(2l+2)k_z a}{E - E(\underline{k}) + i\eta} d\underline{k} \quad (I.42)$$

où l'intégration est étendue à la zone de Brillouin et  $lxa$  est la distance du site au plan de surface. On remarque que

$$G_{ijl} = G_{ooo}^o - G_{oo\ 2l+2}^o \quad (I.43)$$

où  $G_{ooo}^o$  et  $G_{oo\ 2l+2}^o$  sont les éléments de matrice de l'opérateur de Green  $G_o^+$  pris entre fonctions atomiques centrées respectivement toutes deux sur le même site et sur des sites distants de  $(2l+2) \times a$

La variation de densité d'états sur le site  $(i,j,l)$  est donc donnée par

$$\Delta n_l(E) = \frac{10}{\pi} \text{Im } G_{oo\ 2l+2}^o \quad (I.44)$$



où  $\text{Im}X$  désigne la partie imaginaire de  $X$ .

Par intégration, on obtient les variations de charge et nous les avons tracées sur la fig.9 pour le plan de surface et les deux plans situés juste en dessous de la surface. Pour comparaison nous avons également tracé la demi-variation totale de charge soit  $1/2 \Delta N(E)$ .

On remarque d'une part que les variations de charges sont très faibles et d'autre part que la variation de charge dans le plan de la surface diffère très peu de  $1/2 \Delta N(E)$ .

C'est pour cette raison que nous limiterons dans notre second modèle le potentiel de self-consistence au plan de surface.

Remarquons aussi que si l'on somme les variations de densité d'états dans chaque plan, on retrouve l'expression analytique de la variation de densité d'états par la méthode des moments. En effet:

$$\Delta n(E) = \sum_{l=0}^{\infty} \Delta n_l(E) = \frac{10}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} \text{Im} G_{00}^o(2l+2) \quad (\text{I.45})$$

Or (cf. Appendice A):

$$\text{Im} G_{00}^o(2l+2) = \text{Im}(i)^{2l+3} \int_0^{\infty} e^{-iEt} J_{2l+3}(t) J_0^2(t) dt \quad (\text{I.46})$$

où  $J_n(t)$  est la fonction de Bessel d'ordre  $n$ .

Donc :

$$\Delta n(E) = \frac{10}{\pi} \text{Im} i \int_0^{\infty} e^{-iEt} J_0^2(t) \left[ \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^{l+1} J_{2l+2}(t) \right] dt \quad (\text{I.47})$$

Comme

$$\cos Z = J_0(Z) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n}(Z) (-1)^n \quad (\text{I.48})$$

on obtient:

$$\Delta n(E) = \frac{10}{2\pi} \int_0^{\infty} \cos Et \left[ J_0^3(t) - J_0^2(t) \cos t \right] dt \quad (\text{I.49})$$

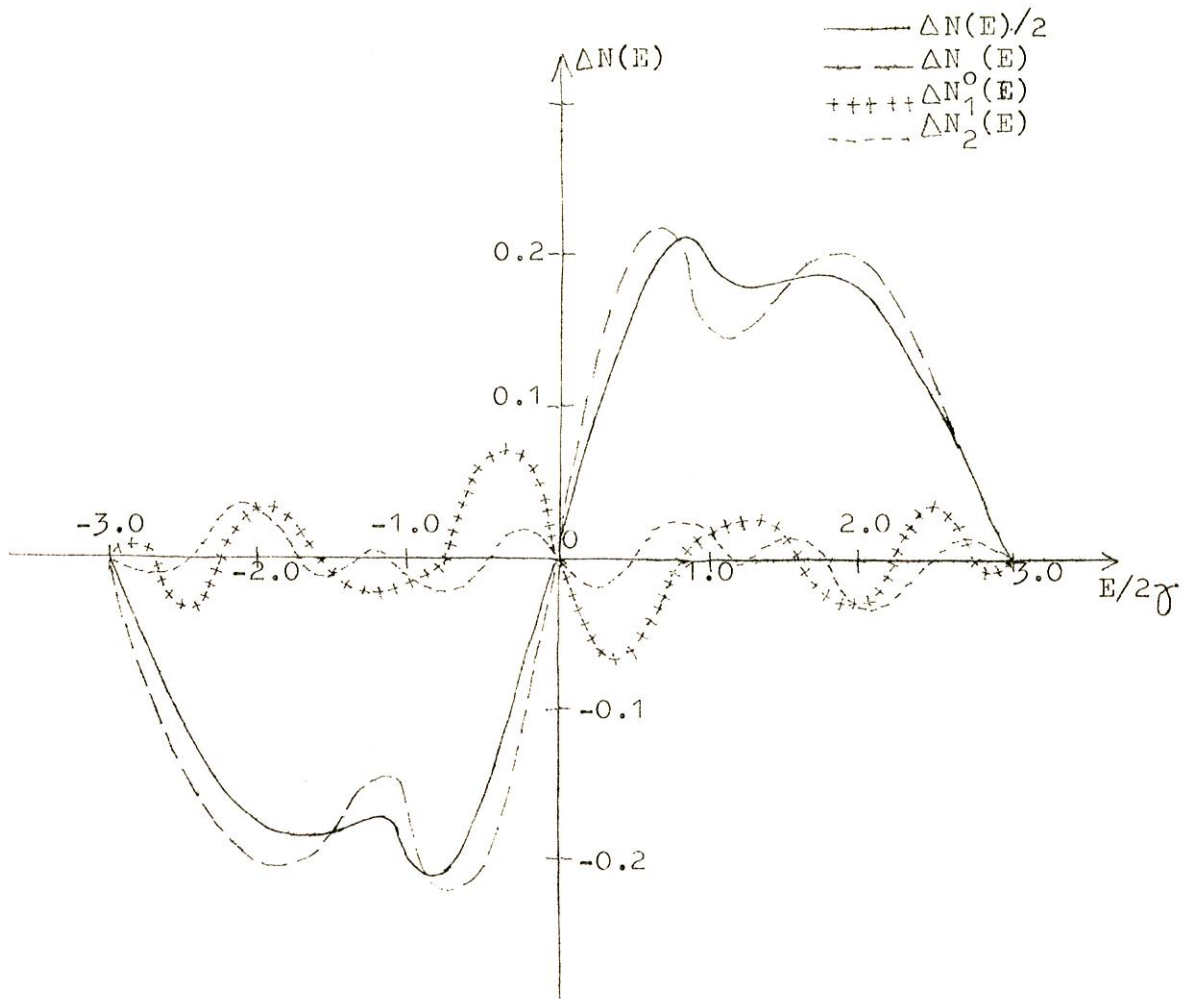


Figure 9 : Variation des charges électroniques suivant la distance à la surface.

ce qui est exactement le résultat de la méthode des moments<sup>18-19</sup>.

Les deux méthodes sont ici comparables du point de vue de la longueur des calculs tant analytiques que numériques.

Nous allons maintenant compte tenu de la charge déplacée par la coupure du cristal infini introduire un potentiel de self-consistence localisé uniquement dans le plan de surface.

Nous calculerons ce potentiel en utilisant la règle de somme de Friedel<sup>16</sup> : la variation totale de charge au niveau de Fermi doit être nulle et il n'y a pas de variation du niveau de Fermi.

#### I.4 Traitement self-consistent.

Dans un premier temps, nous allons négliger l'intégrale de dérive et on verra ensuite comment à partir de ce calcul, on peut facilement en tenir compte.

Le déphasage  $\eta(k_*, E)$  est donc donné par (I.30) :

$$\eta(k_*, E) = 2 \operatorname{Arc} \operatorname{tg} \left[ \frac{\delta V - \gamma}{\delta V + \gamma} \sqrt{\frac{E - \delta + 2\gamma}{-(E - \delta - 2\gamma)}} \right] - \frac{\pi}{2} \quad \text{si } \delta - 2\gamma \leq E \leq \delta + 2\gamma \quad (\text{I.50})$$

$$= 0 \quad \text{ailleurs} \quad (\text{I.51})$$

Nous sommerons ce déphasage partiel sur  $k_*$  pour obtenir la charge totale déplacée par la coupure :

$$\Delta N(E) = \frac{10}{\pi} \left( \frac{a}{2\pi} \right)^2 \int_{-\pi/a}^{+\pi/a} \int_{-\pi/a}^{+\pi/a} \left[ 2 \operatorname{Arc} \operatorname{tg} \frac{\delta V - \gamma}{\delta V + \gamma} \sqrt{\frac{E - \delta + 2\gamma}{-(E - \delta - 2\gamma)}} - \frac{\pi}{2} \right] dk_x dk_y \quad (\text{I.52})$$

La règle de somme de Friedel<sup>16</sup> impose :

$$\Delta N (E_F) = 0 \quad (I.53)$$

Cette relation serait automatiquement vérifiée si notre potentiel était vraiment self-consistent, c'est-à-dire calculé à partir des oscillations de charge. Mais ici nous limitons notre potentiel au plan de surface et l'équation (I.53) va nous permettre de déterminer le paramètre  $\delta V$  en fonction de  $E_F$  (Fig. 10). Les singularités du potentiel  $\delta V$  au voisinage de  $E_F = \pm 2\gamma$  correspondent aux singularités des fonctions de Green et à des singularités de Van Hove de la structure de bande.

#### I.4.1 Calcul de la charge déplacée.

En reportant  $\delta V$  dans (I.52), on obtient  $\Delta N(E)$  pour toutes les énergies. On a représenté sur la figure 11 différentes courbes  $\Delta N(E)$  pour divers niveaux de Fermi. La courbe antisymétrique obtenue précédemment par le calcul non self-consistent se retrouve ici pour  $p = 0.5$  et  $\delta V = 0$ . Elle se déforme progressivement pour aboutir à une courbe symétrique pour une bande pleine ou une bande vide.

Dans ce calcul non plus nous n'obtenons pas d'états liés. Il n'est pas possible d'ailleurs d'en obtenir dans ce modèle si on veut satisfaire comme nous l'avons fait à la règle de somme. Au niveau de Fermi, la pente de  $\Delta N(E)$  (figure 11), donc la variation de densité d'états est relativement constante et égale à celle trouvée dans le calcul non self-consistent. La variation de chaleur spécifique électronique avec la température qui est proportionnelle à  $\Delta n (E_F)$  est donc la même que celle calculée dans le paragraphe I.3.3. Par conséquent, la contribution électronique à l'entropie de surface est aussi très proche de celle que nous avons calculée dans le premier modèle non self-consistent.

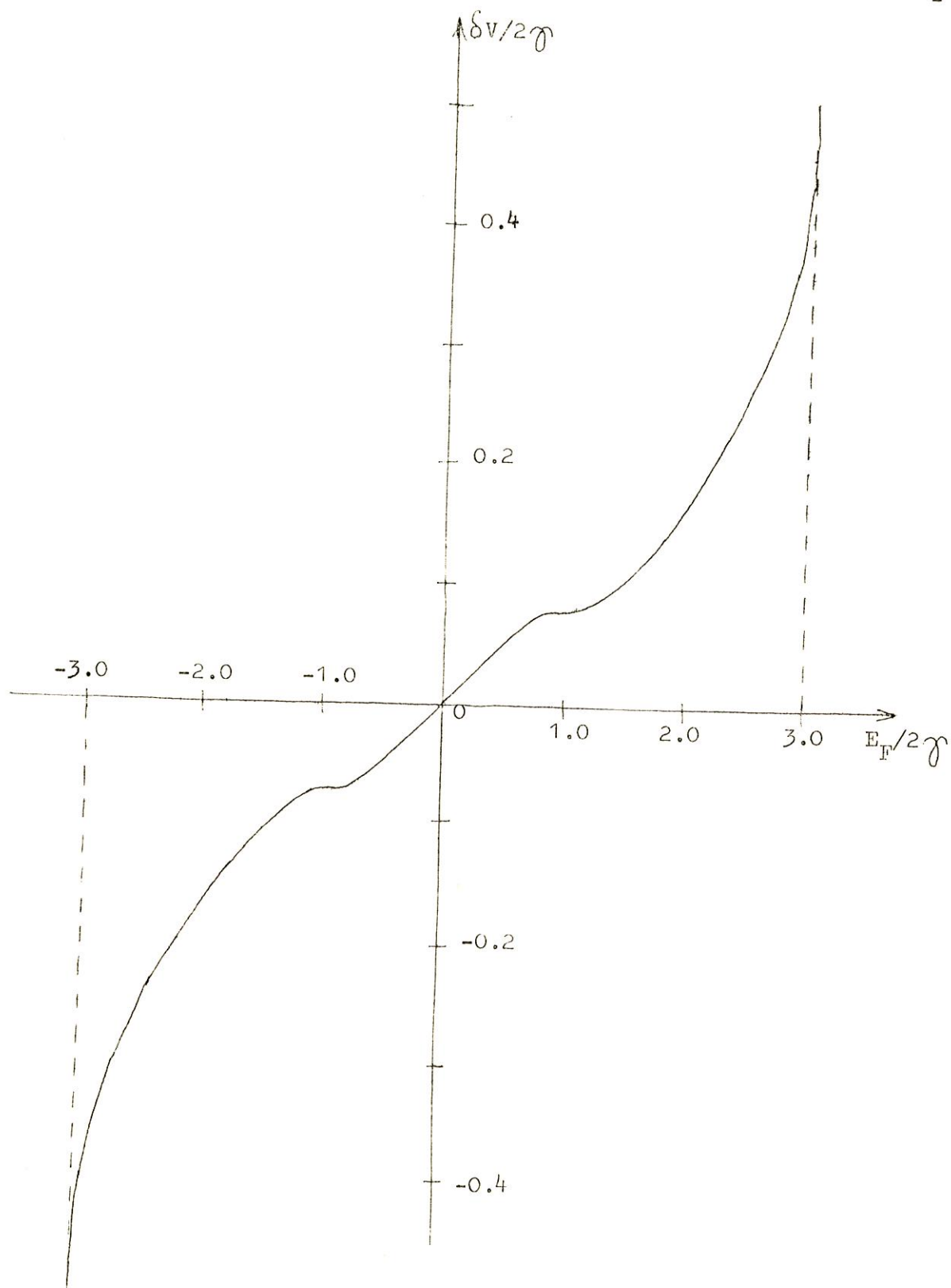


Figure 10 : Potentiel de self-consistence  $\Delta V$  en fonction du niveau de Fermi.

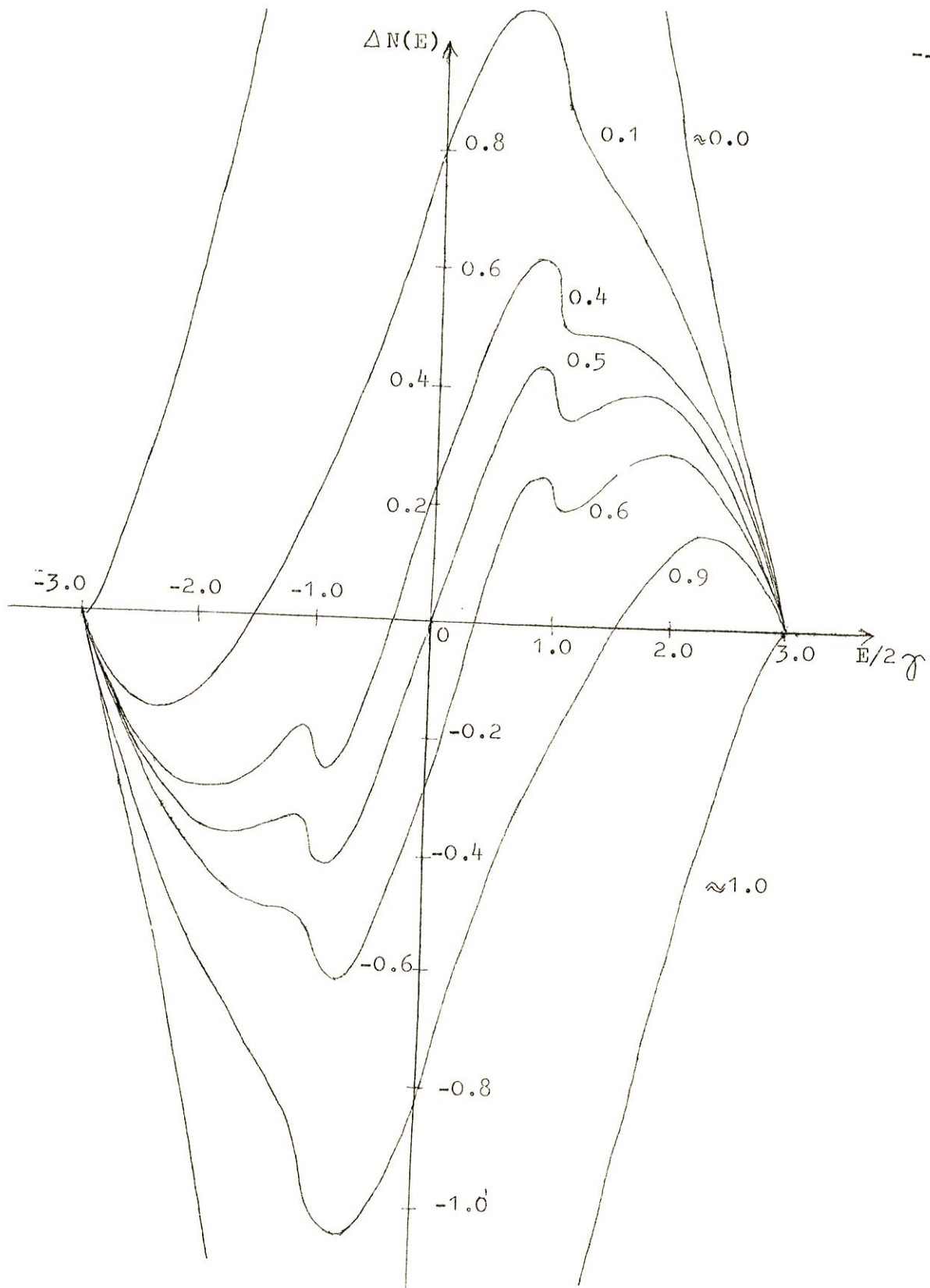


Figure 11 : Charge totale déplacée par la surface suivant le remplissage de la bande  $p/10$ .

Si nous avons calculé dans notre premier modèle pour différents niveaux de Fermi la variation due à la surface de la chaleur spécifique électronique, nous aurions pu trouver toutes les valeurs comprises entre plus et moins l'infini. En effet, cette variation est proportionnelle à la pente de  $\Delta N(E)$  qui présente des singularités logarithmiques pour  $E = \pm 2 \gamma$ . La contribution électronique à l'entropie de surface pouvait donc varier dans d'assez grandes proportions alors que dans notre calcul self-consistent, elle va assez peu changer avec le remplissage de la bande d.

Nous allons maintenant calculer la tension superficielle dans ce modèle self-consistent.

#### I.4.2 Tension superficielle. Modèle self-consistent sans dérive.

Nous calculerons encore la différence des énergies des cristaux infini et semi-infini dans l'approximation de Hartree.

Pour cela définissons<sup>2</sup> les quantités  $\rho_o(\underline{r}_j)$  densité électronique et  $V_o(\underline{r}_j)$  potentiel d'un électron situé à la position  $\underline{r}_j$ . Dans le cristal perturbé, ces quantités deviennent  $\rho_o(\underline{r}_j) + \delta\rho(\underline{r}_j)$  et  $V_o(\underline{r}_j) + \delta V(\underline{r}_j)$ .

Si nous calculons la tension superficielle, on obtient :

$$\begin{aligned} \gamma_S = & \left\{ \sum_{\underline{k} \text{ occ.}} E(\underline{k}) - \frac{1}{2} \sum_j \iiint [\rho_o(\underline{r}_j) + \delta\rho(\underline{r}_j)] [V_o(\underline{r}_j) + \delta V(\underline{r}_j)] d\tau_j \right\} \\ & - \left\{ \sum_{\underline{k} \text{ occ.}} E_o(\underline{k}) - \frac{1}{2} \sum_j \iiint \rho_o(\underline{r}_j) V_o(\underline{r}_j) d\tau_j \right\} \quad (I.54) \end{aligned}$$

où  $\sum_{\underline{k} \text{ occ.}} E(\underline{k})$  et  $\sum_{\underline{k} \text{ occ.}} E_o(\underline{k})$  sont les énergies à un électron. Dans ces deux termes, on compte deux fois les interactions de Coulomb qu'il faut donc évaluer et retrancher, c'est là l'origine des deux autres termes dans (I.54).

Il est facile de montrer puisqu'il n'y a plus de variation du niveau de Fermi que :

$$\sum_{\tilde{k}_{occ}} E(\tilde{k}) - \sum_{\tilde{k}_{occ}} E_0(\tilde{k}) = \int^{E_F^0} E \Delta n(E) dE \quad (I.55)$$

D'autre part, les deux autres termes se combinent pour donner :

$$- 1/2 \sum_j \iiint [\rho_0(\underline{r}_j) \delta V(\underline{r}_j) + \delta \rho(\underline{r}_j) V_0(\underline{r}_j) + \delta \rho(\underline{r}_j) \delta V(\underline{r}_j)] d\tau_j \quad (I.56)$$

En principe les potentiels  $\delta V(\underline{r}_j)$  et  $V_0(\underline{r}_j)$  sont différents pour chaque électron mais cette différence est de l'ordre de  $1/N^3$  et peut donc être négligée. Il est alors très simple de montrer que les deux premiers termes de (I.56) sont égaux et donc (I.54) peut se récrire :

$$- \sum_j \iiint \rho_0(\underline{r}_j) \delta V(\underline{r}_j) d\tau_j - 1/2 \sum_j \iiint \delta \rho(\underline{r}_j) \delta V(\underline{r}_j) d\tau_j \quad (I.57)$$

De cette expression et puisque la fonction d'onde est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques, nous obtenons avec nos approximations<sup>2</sup>

$$- 2 \delta V \cdot N(E_F) - 2 \delta V \cdot \Delta N_0(E_F) / 2. \quad (I.58)$$

où  $N(E_F)$  est le nombre d'électrons d du cristal non perturbé et  $\Delta N_0(E_F)$  la variation de charge électronique dans le plan de surface, le facteur 2 étant dû aux deux éléments de matrice intraatomiques dans les deux plans de surface.

Si on connaît les éléments de matrice  $G_{ijk}$  de la fonction de Green du cristal perturbé dans la base des fonctions atomiques, on en



déduit rapidement les oscillations de charge. Nous donnerons plus loin les résultats du calcul de ces oscillations.

La tension superficielle calculée dans ce modèle ne montre pratiquement pas de différence. (moins de 1%) avec le résultat du calcul non self-consistent. Nous obtenons une courbe ~~sym~~ symétrique par rapport à  $p = 0,5$  alors que les valeurs expérimentales<sup>20</sup> présentent une assez forte dissymétrie. Les valeurs de la tension superficielle pour les métaux de fin de série sont assez importantes alors que dans nos calculs précédents elles tendent vers une valeur nulle. Pour expliquer ces résultats, nous allons comme pour l'énergie de cohésion tenir compte de l'intégrale de dérive  $\alpha$ .

#### I.4.3 Tension superficielle. Modèle self-consistent avec dérive.

Si l'on tient compte du terme de dérive, il faut refaire l'étude précédente en remplaçant  $\delta V$  par  $\delta V' + \alpha$ . Le calcul de la charge déplacée est donc exactement le même mais l'élément de matrice intraatomique du potentiel de self-consistence vaut maintenant

$$\delta V' = \delta V - \alpha \quad (I.59)$$

$\delta V$  étant la valeur donnée par la figure 10.

Dans le calcul de la tension superficielle, à la différence des énergies à un électron il faut retrancher le terme de Coulomb que l'on a compté deux fois et qui vaut ici :

$$-2 \delta V' \cdot N(E_F) - 2 \delta V' \cdot \Delta N_o(E_F) / 2 \quad (I.60)$$

au lieu de

$$-2 \delta V \cdot N(E_F) - 2 \delta V \cdot \Delta N_o(E_F) / 2 \quad (I.58)$$

dans le calcul précédent.

Vue la relation (I.59), les charges déplacées sont absolument identiques au cas traité sans dérive, il en est donc de même des énergies à un électron. Il suffit donc d'ajouter à la tension superficielle précédemment trouvée le terme

$$2 \propto N(E_F) + 2 \propto \Delta N_o(E_F) / 2$$

qui est la différence entre les termes (I.58) et (I.60)

Le résultat est donné par les courbes de la figure 12a. Il est difficile de comparer quantitativement nos résultats théoriques avec les résultats expérimentaux<sup>20</sup> de la fig.12b. En effet, nous avons étudié une surface (100) d'un cubique simple alors que les résultats expérimentaux sont donnés pour des métaux en phase liquide. Cependant la difficulté ne vient pas que ces mesures sont faites en phase liquide car on peut montrer<sup>19</sup> que les valeurs de la tension superficielle en phases solide et liquide sont assez voisines. Elle résiderait plutôt dans l'évaluation du paramètre cristallin de notre cristal cubique simple. La comparaison entre les formes de courbes est quand même assez bonne ainsi que la comparaison des ordres de grandeur des résultats théoriques et expérimentaux si l'on choisit une valeur approximative du paramètre cristallin. On peut cependant supposer que sans dérive nos valeurs sont trop élevées si l'on se souvient que :

- nous avons négligé la relaxation des plans atomiques voisins de la surface.
- nous avons étudié une surface parfaitement plane sans réarrangement des atomes ni défauts..

Si on tient compte de la dérive, il est difficile de conclure car la valeur de la tension superficielle en haut de bande ne tient compte que de la coupure d'une intégrale de dérive sur six existant pour un atome en volume. Ce rapport changerait pour une même face (100) d'un cristal

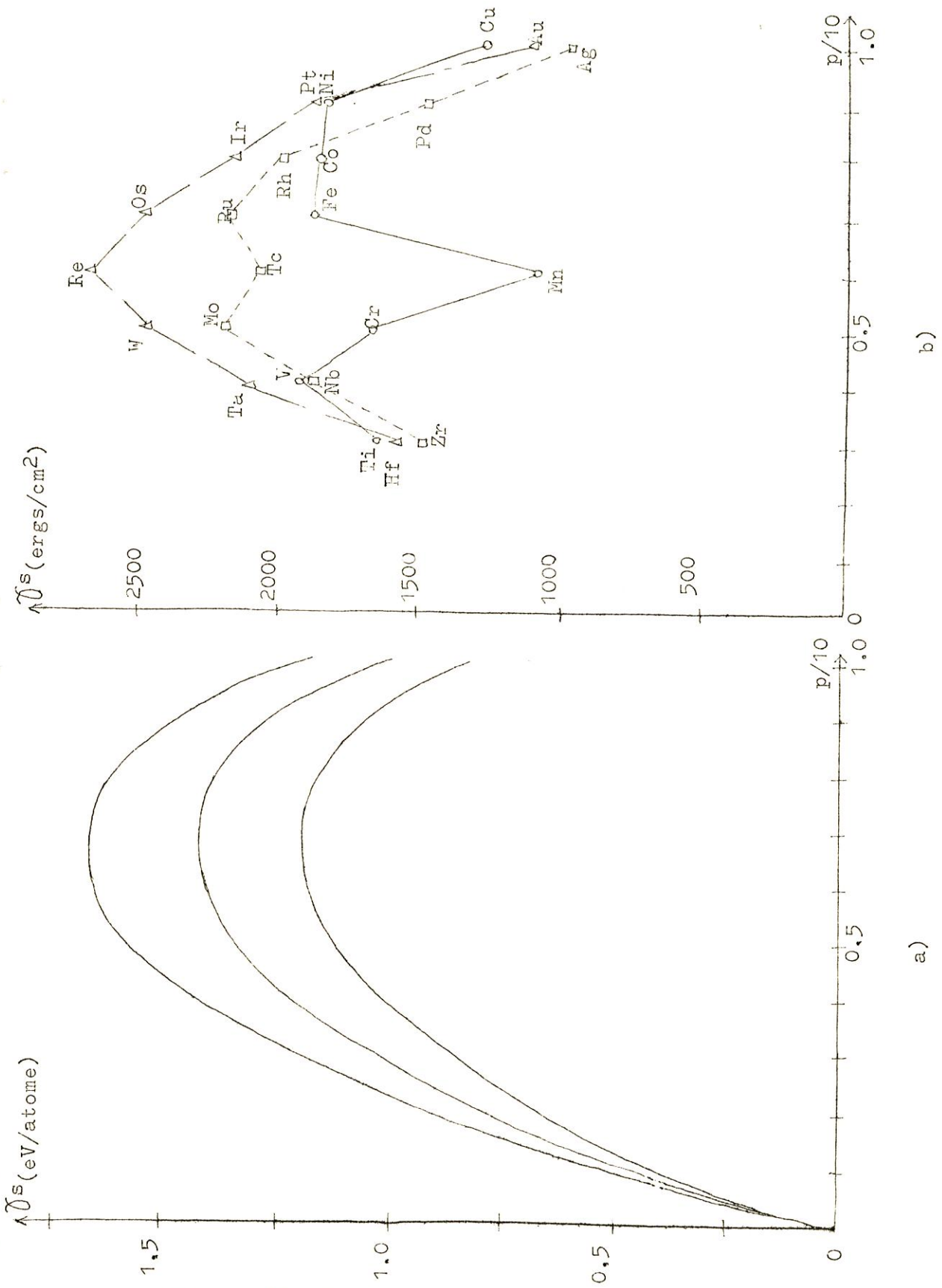


Figure 12 : Tension superficielle des métaux de transition :

- a) théorique
- b) expérimentale

cubique centré où il serait de 4 sur 8. Mais par contre il serait le même (2 sur 12) pour la structure cubique à faces centrées qui est justement celle des métaux de fin de série.

Quant au centre de la bande d, on trouve sans intégrale de dérive un rapport tension superficielle-énergie de cohésion voisin de  $1/6^{18-19}$  (valeur que ce rapport prendrait dans un modèle de liaisons coupées).

Nous allons maintenant tester la self-consistance de notre modèle en évaluant les variations des charges électroniques en fonction de la distance à la surface.

#### I.4.4 Oscillations de charge.

Le calcul des éléments de matrice de la fonction de Green du cristal perturbé est plus long dans ce modèle self-consistent (cf Appendice A). On doit calculer par exemple si on considère l'élément de matrice correspondant à des fonctions atomiques centrées sur un site distant de  $l \times a$  de la surface :

$$G_{ijl} = \frac{1}{\pi} \left( \frac{a}{2\pi} \right)^3 \iiint_{-\pi/a}^{+\pi/a} \frac{1 - \cos(2l+2)k_z a}{1 + \frac{2\delta V}{\gamma} \cos k_z a + \frac{\delta V^2}{\gamma^2}} \frac{d^3 \tilde{k}}{E - E(\tilde{k}) + i\eta} \quad (I.62)$$

Si l'on a la partie imaginaire de  $G_{ijl}$ , on obtient ensuite par intégration la charge en fonction de la distance à la surface. Ce calcul numérique est assez long et nous ne l'avons effectué que pour quelques valeurs de  $\delta V$  avec  $l=0$ , surtout pour calculer  $\gamma_s$ .

En fait, dans  $\gamma_s$ , ce terme correctif est très faible et on n'a pas besoin d'une grande précision sur la variation de charge  $\Delta N_0(E_F)$ .

Par contre, si on veut comparer les diverses valeurs de  $\Delta N_1(E_F)$ , il faut une très bonne précision pour le calcul de la charge dans chaque plan. En effet, ces variations de charge sont de l'ordre de  $10^{-2}$  pour les premiers plans et décroissent quand on s'éloigne de la surface. Pour limiter le temps de calcul numérique, nous avons simplement essayé d'obtenir à partir de quelques points assez imprécis une idée de la valeur des variations de charge. Par rapport au calcul non self-consistent, il semblerait que les variations de charge soient très réduites dans le plan de surface et deviendraient du même ordre que les variations dans les plans situés juste sous la surface. Lorsqu'on trace ces variations pour un même plan en fonction du niveau de Fermi, elles oscillent beaucoup plus autour d'une valeur nulle que dans le calcul self-consistent. Il faudrait donc introduire certainement d'autres termes de potentiel de self-consistence dans la matrice de perturbation mais nous sommes alors ramenés au calcul de ces termes en fonction de la variation de charge électronique.

Comme les variations de charge  $\Delta N_1$  sont petites, on pourrait hors du site central les traiter par une méthode self-consistente de perturbation, ce qui nous permettrait d'étendre le potentiel perturbateur à l'infini<sup>59</sup>.

Néanmoins, les éléments de matrice de la fonction de Green du cristal coupé sont assez proches de ceux trouvés dans le calcul non self-consistent. Ce résultat est intéressant pour traiter ensuite des défauts localisés dans un cristal semi-infini car ces éléments de matrice sont suffisamment précis même si la précision sur  $\Delta N_0(E_F)$  est faible.

### I.5 Discussion des résultats.

Si on néglige l'intégrale de dérive, le calcul de la tension superficielle donne des résultats très voisins si l'on étudie la surface d'une manière non self-consistente ou si l'on introduit un potentiel de

self-consistence localisé dans le plan de surface. Ce potentiel calculé par la règle de somme de Friedel réduit assez notablement la variation de charge dans le plan de surface ce qui va en sens contraire de l'approximation de variation de charge localisées dans le plan de surface mais d'un autre côté elle est nécessaire car il est difficile de calculer le potentiel en fonction des oscillations de charge.

La self-consistence est par contre assez importante dans le calcul de la contribution électronique à l'entropie de surface. On trouve ainsi une entropie de surface assez constante quel que soit le remplissage de la bande  $d$  mais quand même assez faible devant la contribution des phonons.

Pour expliquer la dissymétrie des courbes de tension superficielle, il faut tenir compte comme pour l'énergie de cohésion de l'intégrale de dérive. On arrive ainsi à des courbes de tension superficielle en fonction du remplissage de la bande  $d$  qui ont une allure très proche des résultats expérimentaux.

Enfin ce calcul permet d'obtenir la fonction de Green du cristal perturbé, ce qui va permettre d'étudier aux chapitres suivants des défauts localisés en surface. La self-consistence influe assez peu sur la valeur des éléments de matrice de la fonction de Green du cristal semi-infini.

## CHAPITRE II

---

### ENERGIE DE LIAISON D'ATOMES DE TRANSITION ADSORBES

---

#### SUR LE TUNGSTENE

---

L'adsorption des métaux de transition sur un métal de transition a été étudiée expérimentalement par désorption thermique déjà depuis quelque temps<sup>22-24</sup> mais il a fallu de récentes expériences de désorption par effet de champ pour avoir une étude systématique de l'adsorption d'atomes de la 3ème série de transition sur un même métal<sup>25</sup>: le tungstène. Ces résultats de l'énergie de liaison doivent permettre une meilleure connaissance des liaisons en surface. Aucune étude théorique de l'adsorption n'ayant été faite, nous avons essayé à partir de notre modèle de surface de traiter ce problème<sup>27</sup>.

Dans une première partie, nous décrirons la méthode employée ainsi que les approximations : certaines de ces approximations sont introduites par notre étude de surface (100) d'un cubique simple (nous supposerons que l'adsorption a encore lieu en position cubique simple) alors que d'autres sont inhérentes au modèle (écran total au delà des premiers voisins de l'atome adsorbé). Nous supposerons aussi que les intégrales de recouvrement et de dérive sont identiques entre l'atome adsorbé et les atomes de surface à celles du réseau infini. Ceci est essentiellement dû à une méconnaissance de la position de l'atome par rapport à la surface et à la variation des intégrales considérées avec la distance et les éléments des séries de transition<sup>30</sup>.

Nous appliquerons ces approximations à un premier modèle où nous

supposerons une localisation du potentiel de self-consistence sur l'atome adsorbé. Ce modèle nous montrera que l'écran est presque total au delà des premiers voisins de l'atome adsorbé. Grâce à ce résultat, nous améliorerons dans un second modèle la self-consistence en tenant compte des variations de potentiel sur les atomes adsorbants.

Après avoir comparé nos résultats aux résultats des expériences de désorption par effet de champ, nous montrerons qu'un modèle plus réaliste d'adsorption d'atome libre en position cubique centré nous donnerait bien le bon ordre de grandeur des énergies de liaison .

Enfin en calculant l'énergie de cohésion d'une impureté de transition dans une matrice de transition nous essaierons d'évaluer une valeur maximale des énergies de liaison que l'on comparera aux résultats expérimentaux de désorption.

## II.1 Adsorption d'atomes de transition sur le tungstène.

De récentes expériences ont précisé la structure électronique du tungstène. En particulier la surface de Fermi a été observée par effet de Haas-Van Alphen<sup>28</sup>. Nous retiendrons essentiellement que la bande s de W contient 1.3 électron par atome. Dans le problème de l'adsorption, le phénomène fondamental semble être l'interaction électronique entre un niveau atomique et la bande d du tungstène<sup>25</sup>. Nous décrirons la bande d par le modèle de bandes utilisé au premier chapitre et nous admettrons que la bande d est à moitié pleine, ce qui ne peut entraîner une erreur fondamentale puisque l'on a vu dans le premier chapitre de cet exposé que les propriétés des métaux de transition variaient assez peu au centre de la bande.

Nous négligerons d'autre part les effets dus à la bande s puisque ceux-ci semblent être peu importants pour l'énergie de cohésion et pour la tension superficielle. Nous admettrons qu'un électron s de



l'atome libre s'étale dans la bande s avec un gain d'énergie sensiblement égal à l'énergie de promotion s-d. Aussi dans ce modèle simplifié, la description de l'adsorption d'un atome libre dont la configuration est  $5d^n 6s^2$  sera traitée par l'interaction d'un niveau  $5d^{n+1}6s$  avec la bande d du tungstène. En effet au cours de l'adsorption, le niveau d de l'atome libre va s'élargir et l'état des électrons d de cet atome adsorbé semble être à priori plus proche de celui d'un atome du réseau que d'un atome libre vues les valeurs assez élevées des énergies de liaison.

Nous supposerons d'autre part dans une première partie que l'atome s'adsorbe en position cubique simple (Fig.13). Entre l'atome adsorbé et le réseau, l'interaction se crée par l'intermédiaire d'intégrales de résonance et de dérive.

Nous les choisissons identiques à celles du réseau car les fonctions propres de l'hamiltonien de l'atome libre et le potentiel atomique différent peu tout au long d'une même série de transition.

Soit  $H_W$  l'hamiltonien d'un électron d d'un atome libre du tungstène et  $H_A$  l'hamiltonien d'un électron d de l'atome libre qui va s'adsorber.

Définissons  $E_O$  et  $E_A$  les valeurs propres de ces hamiltoniens ainsi que  $|\varphi_O\rangle$  et  $|\varphi_A\rangle$  leurs fonctions propres :

$$H_W |\varphi_O\rangle = E_O |\varphi_O\rangle \quad (\text{II.1})$$

$$H_A |\varphi_A\rangle = E_A |\varphi_A\rangle \quad (\text{II.2})$$

Les calculs de structure atomique montrent que dans la configuration  $5d^n 6s^2$  les niveaux d des atomes de transition sont à peu près équidistants lorsqu'on passe d'un élément à son voisin<sup>29</sup>. La distance

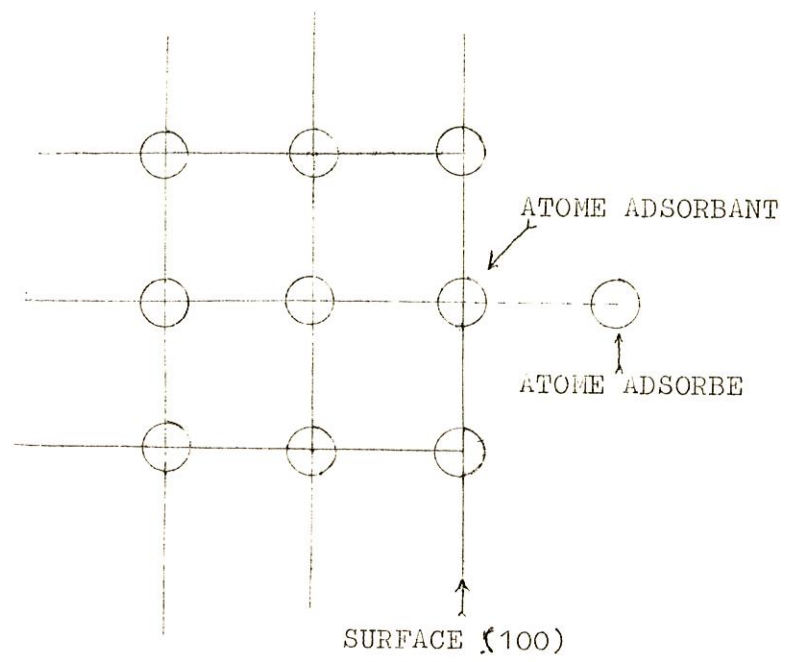


Figure 13 : Cellule d'adsorption

entre les niveaux est d'environ 0.8 eV. Nous supposons que les niveaux d d'une configuration  $5d^{n+1} 6s^1$  sont également, équidistants, et nous prendrons comme distance entre deux niveaux la valeur 1 eV existant entre les niveaux d de Pt et Au donnés dans la configuration  $5d^{n+1} 6s^1$ . On obtient<sup>29</sup> ainsi :

$$E_A = - (N_A - 5) \quad \text{eV} \quad (\text{II.3})$$

avec  $N_A = n + 1 \quad (\text{II.4})$

où l'on prend  $E_0$  comme origine des énergies.

Le problème de l'adsorption est formellement identique à l'étude d'une impureté de transition dans W :

- la charge supplémentaire apportée en surface est écrantée par les électrons d du tungstène. La faible densité électronique des électrons s rend leur rôle négligeable.
- l'écran à grande distance est total, aussi l'apport de charge en surface ne peut modifier la densité électronique à grande distance de l'atome adsorbé, c'est-à-dire qu'il n'y aura pas de variation du niveau de Fermi. La self-consistence est alors obtenue en utilisant encore la règle de Friedel<sup>16</sup> : la charge totale écrantée par les électrons d du tungstène est juste égale à la charge apportée.
- nous admettrons également qu'au delà de l'atome adsorbant, les variations de charge sont faibles et n'induisent pas de potentiel de self-consistence.

Nous supposons aussi que l'orbitale atomique de l'atome libre centrée en position d'adsorption est orthogonale aux orbitales atomiques du réseau. Soit pour  $R_j$  quelconque :

$$\langle \varphi_A | \varphi(x - R_j) \rangle = 0 \quad (\text{II.5})$$

Dans la base des orbitales atomiques, avec les approximations, le potentiel diffuseur  $V$  s'étend alors sur l'atome adsorbé A et l'atome du réseau adsorbant placé au site  $\tilde{R}_0$  :

$$V = \begin{pmatrix} \langle \varphi(\tilde{r}-\tilde{R}_0) | & | \varphi(\tilde{r}-\tilde{R}_0) \rangle & | \varphi_A \rangle \\ \langle \varphi_A | & -\alpha' + \delta V_0 & -\gamma' \\ & -\gamma'' & -\alpha'' + \delta V_A \end{pmatrix} \quad (\text{II.6})$$

où  $\delta V_0$  et  $\delta V_A$  sont les termes intraatomiques des potentiels de self-consistance provenant des variations locales de charge sur l'atome adsorbant et l'atome adsorbé. Comme au chapitre I, en principe  $\delta V_0$  et  $\delta V_A$  peuvent être déterminés à partir des variations de charge  $\delta \rho_0$  et  $\delta \rho_A$  mais un tel calcul nécessite la connaissance des termes de Coulomb et de corrélation, termes qu'il est délicat d'évaluer. Les intégrales de dérive  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  et celles de recouvrement  $\gamma'$  et  $\gamma''$  seront prises égales à celles du réseau  $\alpha$  et  $\gamma$ .

Les éléments de matrice de l'opérateur de Green G correspondant à ceux de V sont

$$G = \begin{pmatrix} G_{000}(E) & 0 \\ 0 & G_A(E) \end{pmatrix} \quad (\text{II.7})$$

où si l'on se reporte à l'appendice B :

$$\begin{aligned} G_{000}(E) &= \langle \varphi(\tilde{r}-\tilde{R}_0) | \frac{1}{E - H + i\eta} | \varphi(\tilde{r}-\tilde{R}_0) \rangle & (\text{II.8}) \\ &= G_{000}^0(E) - G_{200}^0(E) \end{aligned}$$

dans le cas d'une bande à demi-pleine où les potentiels self-consistents sont nuls.

et

$$G_A(E) = \langle \varphi_A | \frac{1}{E - H_A + i\eta} | \varphi_A \rangle = \frac{1}{E - E_A + i\eta} \quad (\text{II.9})$$

Les termes non diagonaux de G sont nuls puisque avant adsorption il n'y a pas de liaison entre le réseau et l'atome libre.

Modèle 1. On néglige les termes de dérive et le potentiel  $\delta V_0$  de self-consistence sur l'atome adsorbant. La règle de Friedel permet alors de déterminer  $\delta V_A$  et on montre que la variation de charge sur l'atome adsorbant est alors opposée et en valeur absolue du même ordre de grandeur que celle sur l'atome adsorbé. La charge supplémentaire apportée en surface est presque totalement écrantée au delà de la cellule d'adsorption.

Modèle 2. Il semble alors que si l'on tient compte de  $\delta V_0$ , l'écran sera encore amélioré. On admet ainsi que l'écran sera total sur la cellule d'adsorption soit :

$$\delta \rho_0 + \delta \rho_A = 0 \quad (\text{II.10})$$

Cette relation jointe à la règle de Friedel permet de traiter le problème de l'adsorption compte tenu ou non de l'intégrale de dérive.

## II.2 Modèle 1.

Dans ce modèle, nous négligeons l'intégrale de dérive et le potentiel de self-consistence  $\delta V_0$  sur l'atome adsorbant.

Le déphasage total est donné par <sup>15</sup> :

$$\begin{aligned} \eta(E) &= - \text{Arg dét} (I - VG) \\ &= - \text{Arg dét} (1 - \gamma^2 G_{ooo}(E)G_A(E - \delta V_A)) \end{aligned} \quad (\text{II.11})$$

et la charge totale déplacée pour les électrons d'énergie inférieure à E est :

$$\Delta N(E) = + \frac{10}{\pi} \eta(E) \quad (\text{II.12})$$

La self-consistence impose que :

$$\Delta N(E_F) = N_A \quad (\text{II.13})$$

Cette relation permet de déterminer  $\delta V_A$  :

$$\delta V_A = E_F - E_A - \gamma^2 \text{Re} [G_{oo}(E_F)] - \frac{\gamma^2 \text{Im} [G_{oo}(E_F)]}{\text{tg} \frac{N_A \pi}{10}} \quad (\text{II.14})$$

Les variations de  $\delta V_A$  en fonction de  $N_A$  sont données par la figure 14. Pour  $N_A = 0$  ou  $N_A = 10$ , le potentiel  $\delta V_A$  tend vers  $\pm$  l'infini. Dans ce cas, le niveau d de l'atome libre n'interagit plus avec la bande d du tungstène et la règle de somme est bien vérifiée. Les effets prépondérants seraient dus à la bande s que nous avons négligé mais on peut penser que ces effets sont relativement faibles.

Des fonctions de Green du cristal perturbé, on obtient facilement les variations de charge sur l'atome adsorbé :

$$\delta \rho_A = \frac{10}{\pi} \int^{E_F} \text{Im} \left[ \frac{G_A(E)}{1 - \gamma^2 G_A(E - \delta V_A) G_{ooo}(E)} \right] dE + N_A \quad (\text{II.15})$$

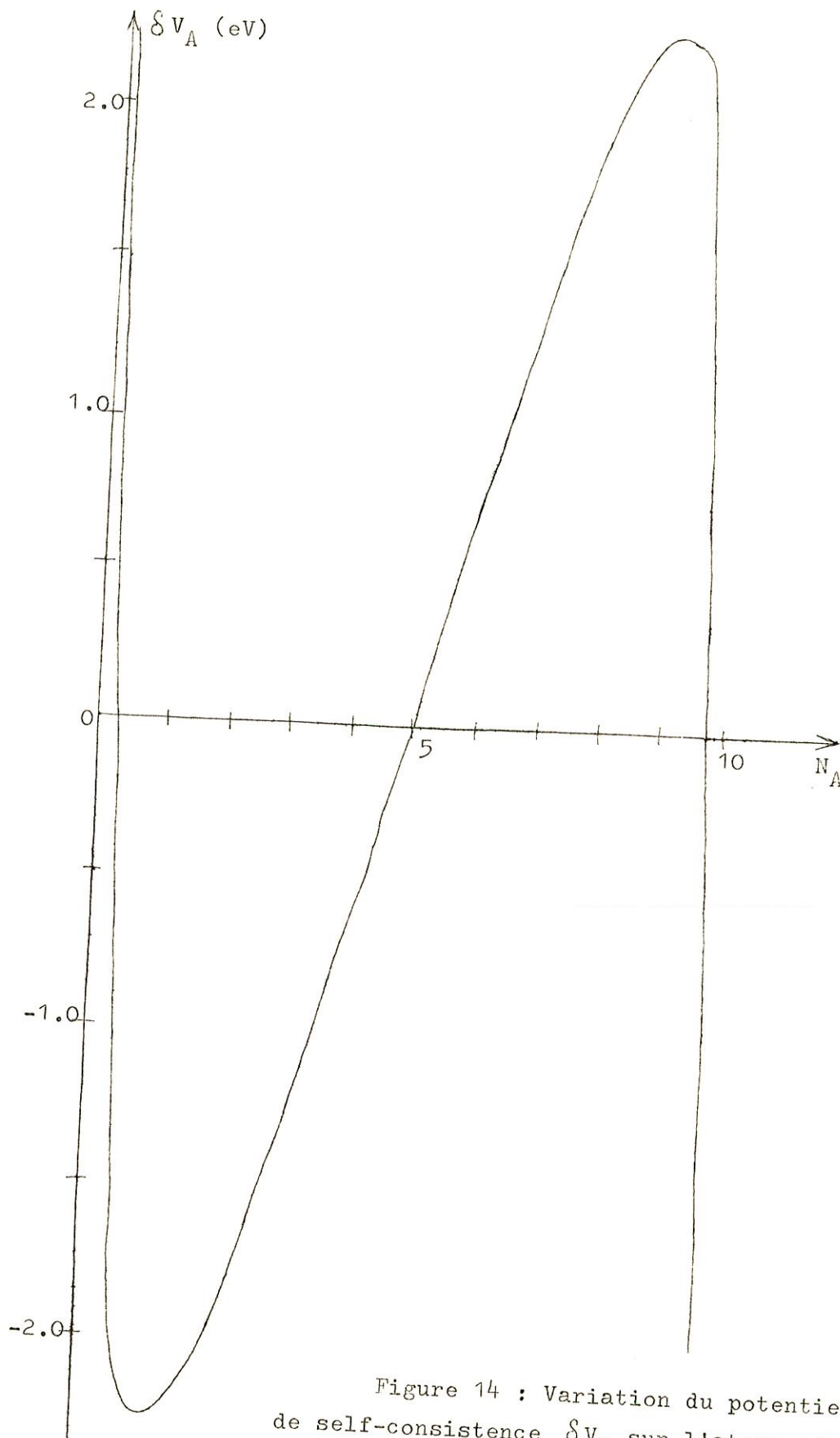


Figure 14 : Variation du potentiel de self-consistence  $\Delta V_A$  sur l'atome adsorbé en fonction de  $N_A$ .

ainsi que sur l'atome adsorbant :

$$\delta\rho_0 = -\frac{10}{\pi} \int^{E_F} \text{Im} \left[ \frac{G_{000}(E)}{1 - \gamma^2 G_A(E - \delta V_A) G_{000}(E)} \right] dE + N(E_F) \quad (\text{II.16})$$

Les quantités  $\delta\rho_A$ ,  $\delta\rho_0$  et  $\delta\rho_T = \delta\rho_A + \delta\rho_0$  en fonction de  $N_A$  sont données sur la figure 15.

On voit que :

- les variations de charges  $\delta\rho_A$  et  $\delta\rho_0$  sont de signes opposés et ne dépassent pas 0.5 électron
- la variation totale de charge sur la cellule d'adsorption  $\delta\rho_T$  ne dépasse pas 0.15 électron et il apparaît que la condition d'écran total est presque satisfaite.
- notons la variation de  $\delta\rho_A$  dans ce modèle. En effet, en s'adsorbant, le niveau atomique se remplit encore si  $N_A$  est supérieur à  $N(E_F)$  et il se vide si  $N_A$  est inférieur à  $N(E_F)$ .

D'autre part, si l'on introduit dans ce modèle les termes de dérive, on ne peut plus obtenir la self-consistence pour toutes les valeurs de  $N_A$ , en particulier pour  $N_A$  faible.

Néanmoins, malgré les imperfections de ce modèle, nous avons calculé l'énergie de liaison  $E_L$  quand on néglige la dérive. On obtient :

$$E_L = \int^{E_F} E \Delta n(E) dE - N_A E_A - N_A \delta V_A - \frac{1}{2} \delta\rho_A \delta V_A \quad (\text{II.17})$$

où  $\Delta n(E) = \frac{d}{dE} [\Delta N(E)]$  est la variation de densité d'états due à l'adsorption. Les termes  $N_A \delta V_A$  et  $\frac{1}{2} \delta\rho_A \delta V_A$  tiennent compte de ce que



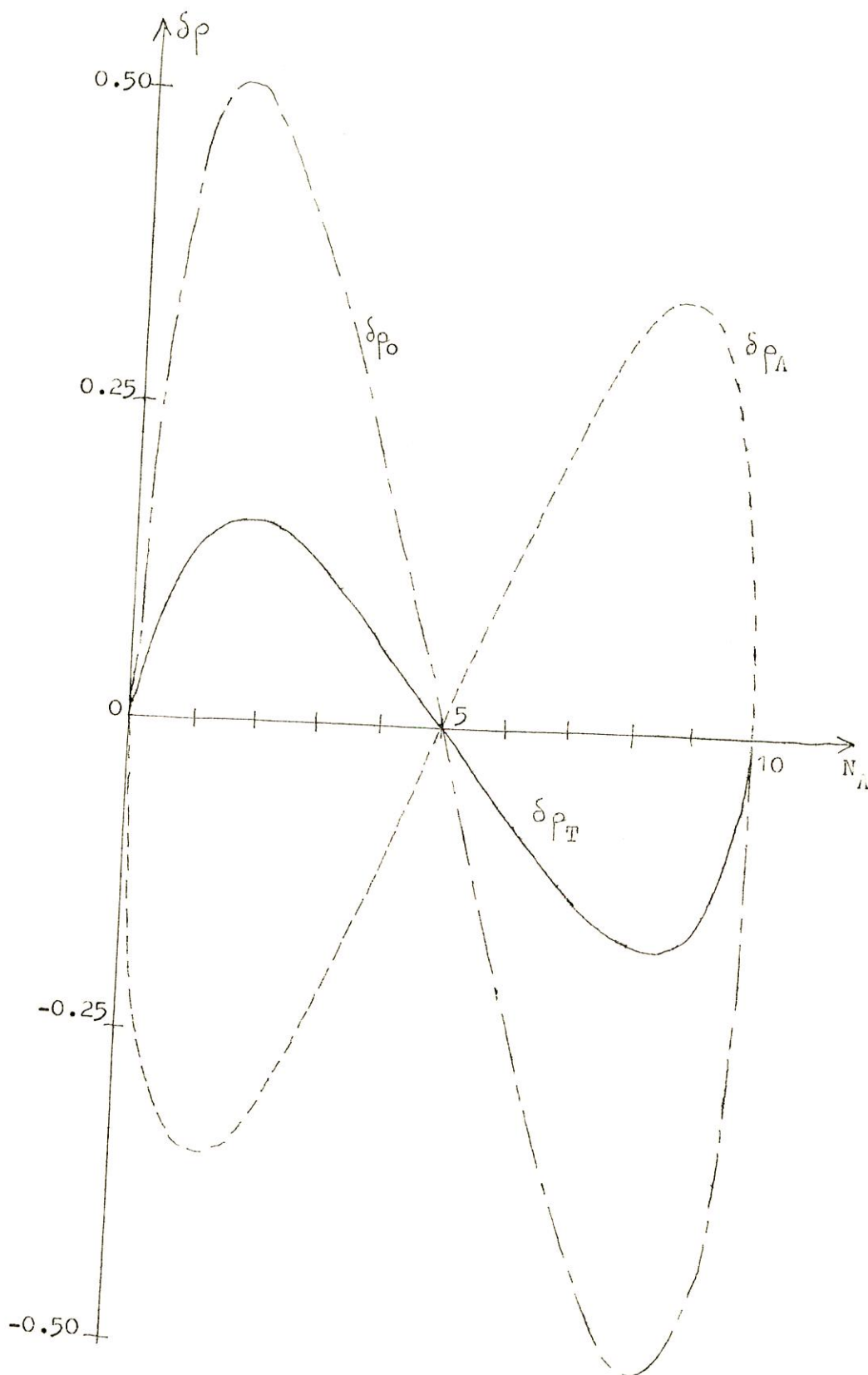


Figure 15 : Variation des charges sur l'atome adsorbé  $\delta\rho_A$ , sur l'atome adsorbant  $\delta\rho_o$  et sur la cellule d'adsorption  $\delta\rho_T$ .

l'on a compté deux fois les variations d'interactions coulombiennes en sommant les énergies à un électron. La courbe donnant l'énergie de liaison en fonction de  $N_A$  sera donnée dans le paragraphe suivant sur la figure 18.

Nous obtenons des états liés pour des niveaux vides ou pleins mais nous n'en obtenons pas pour  $1 \leq N_A \leq 9$ .

Notons aussi qu'il semble peu correct de négliger  $\delta V_0$  puisque la variation de charge  $\delta \rho_0$  est égale si ce n'est supérieure à  $\delta \rho_A$ . C'est ce qui nous a amené à considérer le modèle que nous allons développer maintenant.

### II.3 Modèle 2.

Dans ce modèle, nous négligerons les intégrales de dérive. Nous ne tiendrons compte de ces intégrales de dérive que dans la comparaison avec les résultats expérimentaux.

Nous admettons donc que l'écran est total sur les atomes  $R_0$  et A

$$\text{soit} \quad \delta \rho_0 + \delta \rho_A = 0 \quad (\text{II.18})$$

Cette approximation rejoint donc celle de la charge image.

Cette équation jointe à la règle de somme de Friedel permet de déterminer  $\delta V_0$  et  $\delta V_A$  :

$$\Delta N(E_F) = N_A \quad (\text{II.19})$$

On obtient en résolvant cette équation :

$$\delta V_A = E_F - E_A - \gamma^2 \frac{\text{Im} [G_{000}(E_F)] + \text{tg} \frac{N_A \eta}{10} \text{Re} [G_{000}(E_F)]}{\text{tg} \frac{N_A \eta}{10} (1 - \delta V_0 \text{Re} [G_{000}(E_F)] - \delta V_0 \text{Im} [G_{000}(E_F)])} \quad (\text{II.20})$$

et on détermine numériquement  $\delta V_0$  à partir de (II.18) où  $\delta \rho_0$  et  $\delta \rho_A$  sont donnés par :

$$\delta \rho_0 = - \frac{10}{\pi} \int^{E_F} \text{Im} \left\{ \frac{G_{ooo}(E)}{1 - \delta V_0 \cdot G_{ooo}(E) - \gamma^2 G_A(E - \delta V_A) G_{ooo}(E)} \right\} dE + N(E_F)$$

$$\delta \rho_A = - \frac{10}{\pi} \int^{E_F} \text{Im} \left\{ \frac{G_A(E - \delta V_A) (1 - \delta V_0 \cdot G_{ooo}(E))}{1 - \delta V_0 \cdot G_{ooo}(E) - \gamma^2 G_A(E - \delta V_A) G_{ooo}(E)} \right\} dE + N_A$$

(II.20bis)

Les variations de  $\delta V_A$  et  $\delta \rho_A$  ainsi que  $\delta V_0$  et  $\delta \rho_0$  sont représentées sur les figures 16 et 17. On remarque que :

- les variations de charge  $\delta \rho_A$  et  $\delta \rho_0$  sont un peu plus faibles que dans le premier modèle (inférieures à 0.4).
- d'autre part, le potentiel  $\delta V_A$  rapproche toujours le niveau atomique de l'atome libre du niveau de Fermi du tungstène sauf pour un niveau vide ou plein, ce qui va bien dans le sens des variations de charge  $\delta \rho_A$ . Dans les cas particuliers d'un niveau vide ou plein, il faudrait peut être tenir compte d'autres effets telle que la bande s.
- dans un large voisinage de  $N_A = 5$ , les variations de potentiel sont proportionnelles aux variations de charge soit :

$$\begin{aligned} \delta V_0 &= - J_0 \delta \rho_0 \\ \delta V_A &= - J_A \delta \rho_A \end{aligned} \tag{II.21}$$

avec  $J_0 = 0.8 \text{ eV}$  et  $J_A = 3.1 \text{ eV}$ .

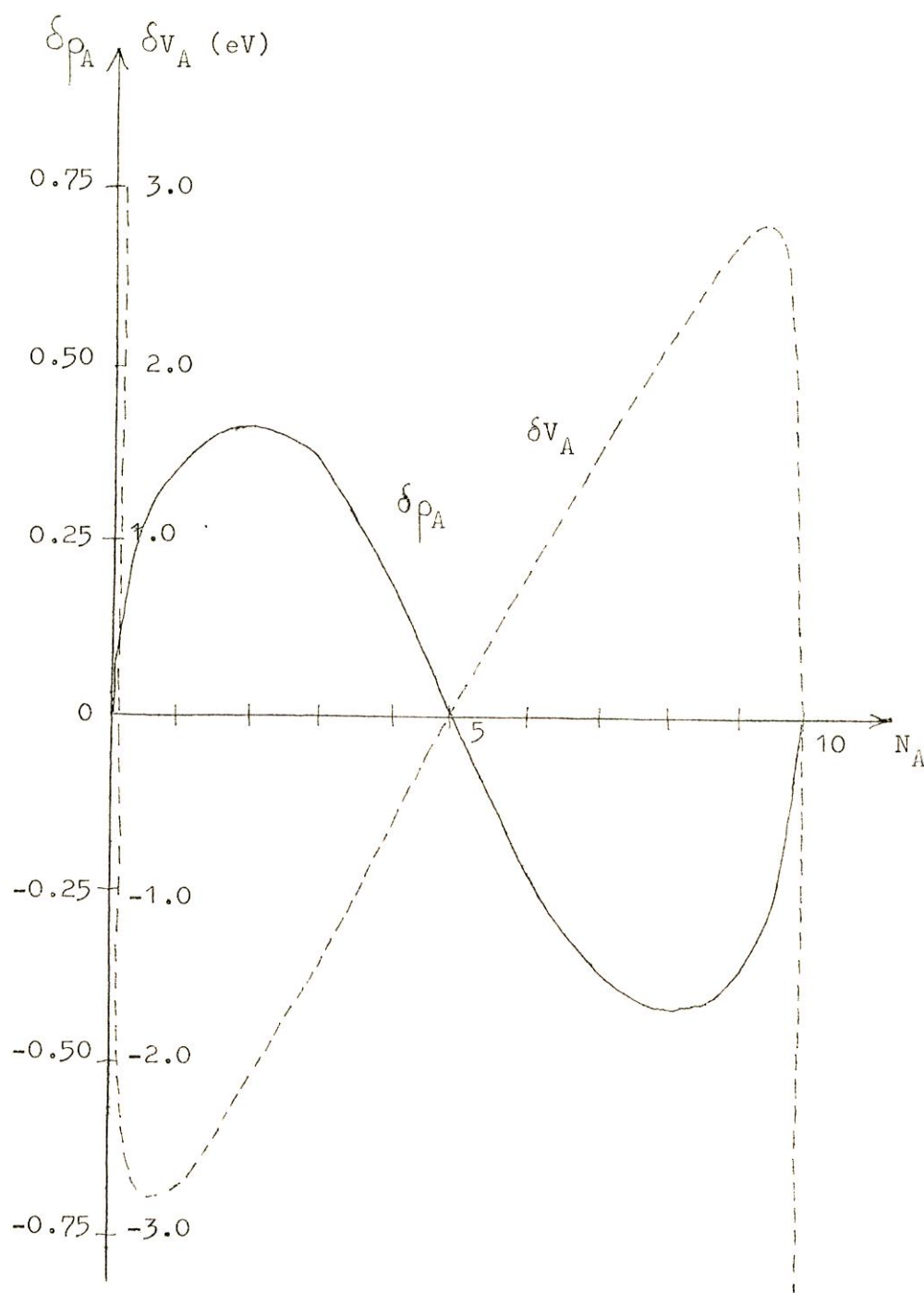


Figure 16 : Variation de charge et de potentiel sur l'atome adsorbé.

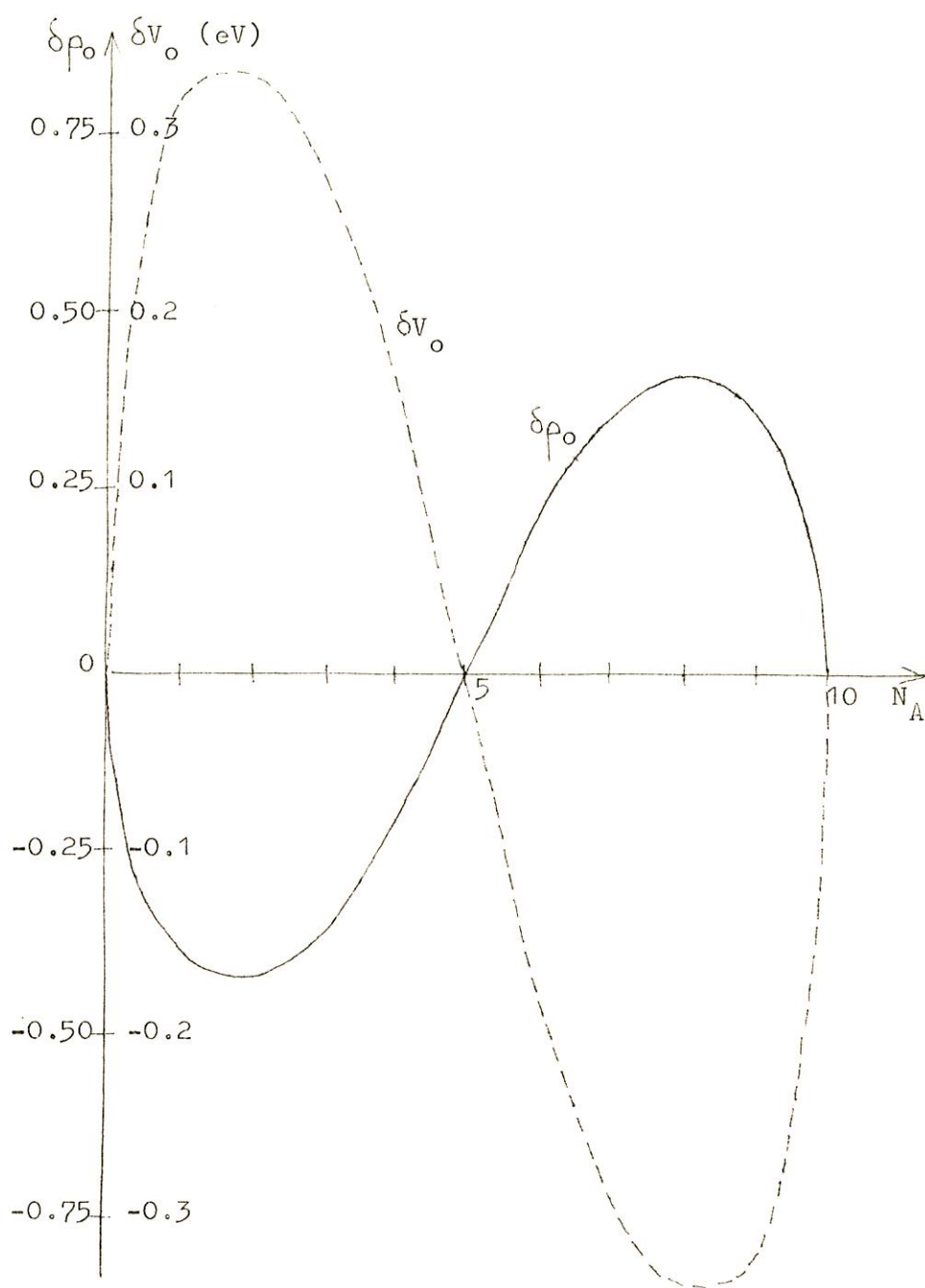


Figure 17 : Variation de charge et de potentiel sur l'atome adsorbant.

Dans ce modèle, l'énergie de liaison compte tenu des termes d'interaction de Coulomb que l'on compte deux fois en sommant les énergies à un électron devient :

$$E_L = \int_{E_F^0} E \Delta n(E) dE - N_A E_A - N_A \delta V_A - \frac{1}{2} \delta \rho_A \delta V_A - N(E_F) \delta V_0 - \frac{1}{2} \delta \rho_0 \delta V_0$$

(II.22)

Cette énergie de liaison est représentée sur la figure 18 ainsi que les résultats obtenus dans le premier modèle. La courbe des énergies de liaison en fonction de  $N_A$  est toujours symétrique et tend vers zéro pour un niveau d vide ou plein. D'autre part, les deux modèles donnent le même résultat pour  $N_A = 5$ , ce qui correspond à l'adsorption d'atomes de tungstène sur du tungstène. Ceci n'est guère étonnant puisque le premier modèle était self-consistent dans ce cas, toutes les variations de charge étant nulles.

En bouts de bande, la self-consistence dans le premier modèle est moins bonne, ce qui explique les différences dans les résultats trouvés. Il semble que l'on a assez bien amélioré la self-consistence en tenant compte du potentiel de self-consistence sur l'atome  $R_0$ .

Nous allons maintenant comparer nos résultats avec les résultats expérimentaux, rappelons toutefois que l'énergie de liaison que nous avons calculée est celle d'un atome gazeux dans l'état  $5d^{n+1}6s$  et que nous avons négligé les effets des électrons s et du magnétisme.

#### II.4 Comparaison avec les résultats expérimentaux.

L'ensemble de nos résultats est donné par la figure 18. On remarque en particulier deux choses :

a) l'énergie de liaison obtenue est toujours nettement plus faible que l'énergie expérimentale. Cela tient essentiellement au fait que dans

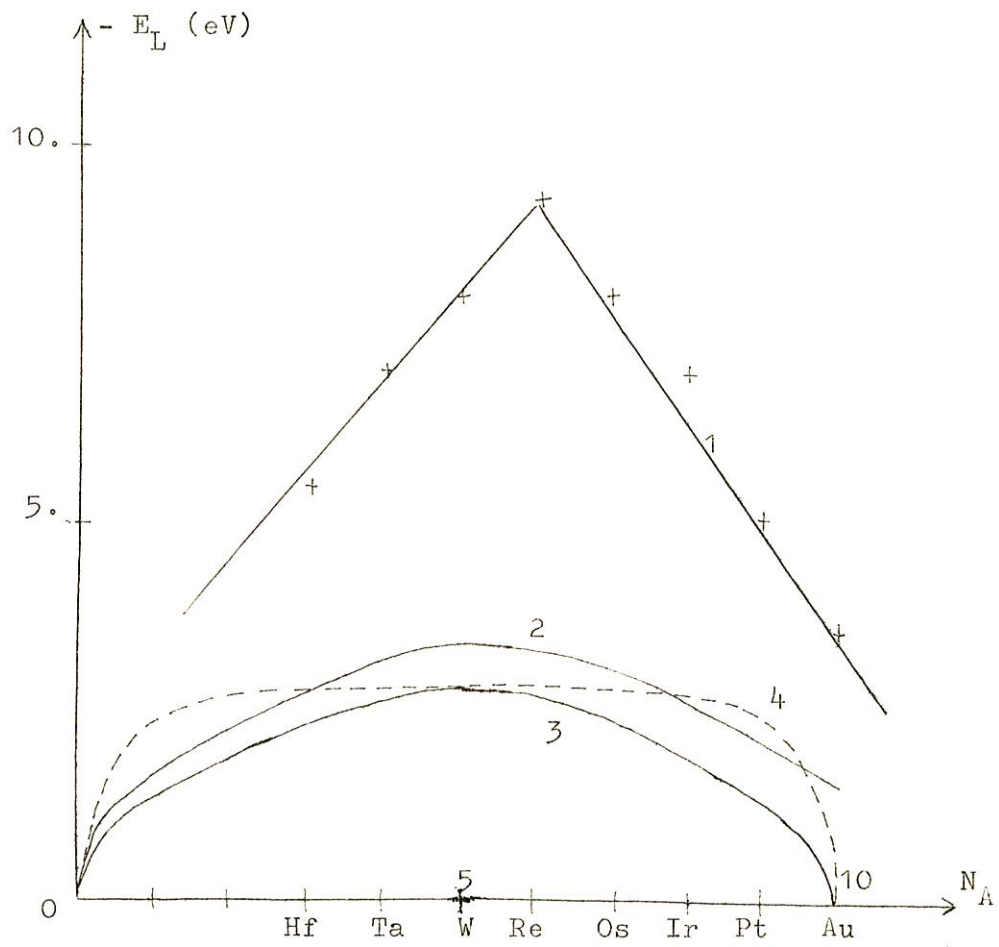


Figure 18 : Energies de liaison d'atomes de transition de 3<sup>ème</sup> série adsorbés sur du tungstène :

- 1) Résultats expérimentaux.
- 2) Modèle 2 avec dérive.
- 3) Modèle 2 sans dérive.
- 4) modèle 1.

ce modèle d'adsorption en position cubique simple, nous n'avons établi qu'une liaison entre l'atome adsorbé et le cristal. Dans le cas réel, l'atome adsorbé aura quatre liaisons avec les atomes du tungstène et on verra au paragraphe suivant que si l'on tient compte de ces quatre liaisons, on obtient bien le bon ordre de grandeur.

b) Les courbes théoriques d'énergie de liaison obtenues avec un ou deux potentiels de self-consistence sont symétriques par rapport à la valeur  $N_A = 5$ , contrairement aux résultats expérimentaux. Il semble que cette dissymétrie, que l'on retrouve dans le calcul de l'énergie de cohésion et de la tension superficielle soit due ici aussi à l'intégrale de dérive.

On peut tenir compte formellement de la dérive dans ce problème de l'adsorption et ce dans notre second modèle. Si l'on introduit le terme de dérive, le potentiel  $V$  représentant l'adsorption va s'écrire :

$$V = \begin{pmatrix} -\alpha + \delta V'_A & -\gamma \\ -\gamma & -\alpha + \delta V'_O \end{pmatrix} \quad (\text{II.23})$$

Il suffit donc de reprendre le calcul précédent en posant :

$$\begin{aligned} \delta V_A &= -\alpha + \delta V'_A \\ \delta V_O &= -\alpha + \delta V'_O \end{aligned} \quad (\text{II.24})$$

On en déduit immédiatement la nouvelle énergie de liaison où l'on tient compte des termes de Coulomb qui font maintenant intervenir  $\delta V'_A$  et  $\delta V'_O$  au lieu de  $\delta V_A$  et  $\delta V_O$  :

$$E'_L = \int_0^{E_F} E \Delta n(E) dE - N_A E_A - N_A \delta V'_A - \frac{1}{2} \delta \rho_A \delta V'_A - N(E_F) \delta V_O - \frac{1}{2} \delta \rho_O \delta V_O \quad (\text{II.25})$$



ce qui peut s'écrire

$$E'_L = E_L - (N_A + N(E_F)) \alpha \quad (\text{II.26})$$

L'énergie de liaison ainsi obtenue possède la bonne dissymétrie (courbe 2 fig.18), cette dissymétrie reste néanmoins faible puisque l'on a seulement dans ce modèle un seul terme de dérive au lieu de quatre si on établit quatre liaisons entre l'atome adsorbé et le métal. Pour tenir compte de ces quatre liaisons, nous avons étudié l'adsorption d'un atome de transition en position cubique centré sur la face (100).

### II.5 Adsorption en position cubique centré sur une face (100) d'un cubique simple.

Nous établissons ainsi (fig.19) quatre liaisons entre l'atome adsorbé et le réseau. Nous commencerons comme dans le cas précédent par traiter le problème en considérant que le potentiel de self-consistence est localisé seulement sur l'atome adsorbé et est nul ailleurs. Ensuite nous verrons comment on peut à partir du modèle traité en II.3 obtenir avec une assez bonne précision les valeurs d'énergie de liaison pour l'adsorption en position cubique centré en tenant compte du terme de dérive.

Le potentiel de perturbation du cristal semi-infini s'écrit maintenant avec les mêmes approximations que dans le paragraphe II.2 et les notations de la figure 19.

$$V = \begin{matrix} & |A\rangle & |1\rangle & |2\rangle & |3\rangle & |4\rangle \\ \begin{matrix} \langle A| \\ \langle 1| \\ \langle 2| \\ \langle 3| \\ \langle 4| \end{matrix} & \begin{pmatrix} \delta V_A & -\gamma & -\gamma & -\gamma & -\gamma \\ -\gamma & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\gamma & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\gamma & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\gamma & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & & & & \end{matrix} \quad (\text{II.27})$$

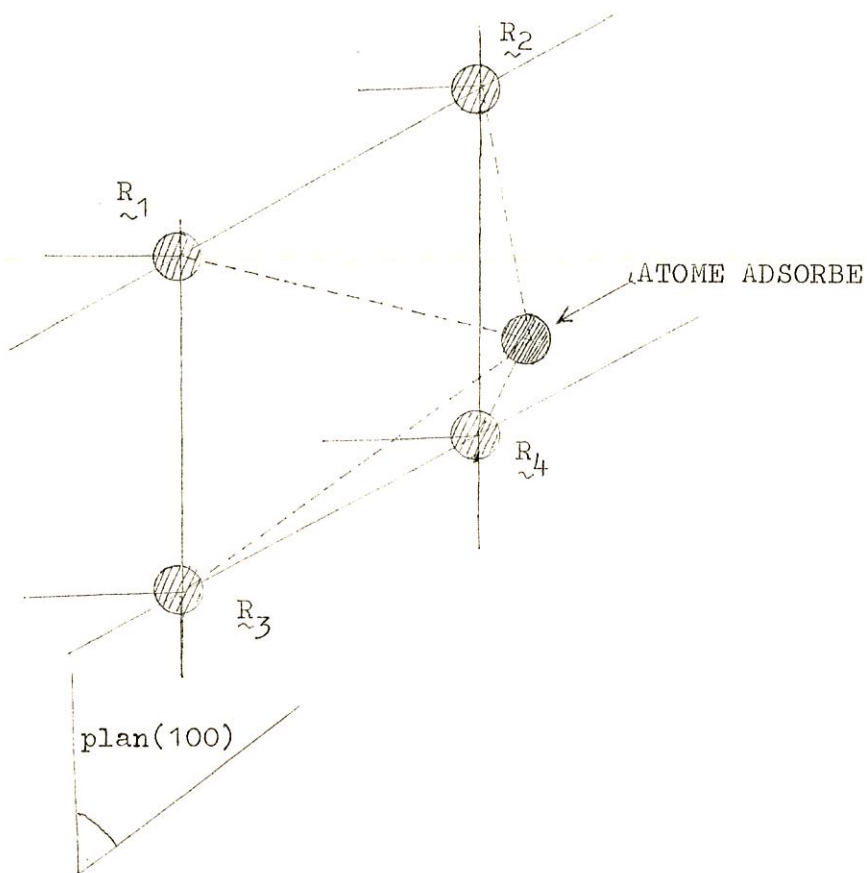


Figure 19 : Adsorption en position cubique centré .

Les éléments de matrice de l'opérateur de Green correspondant à ceux de ce potentiel sont :

$$G = \begin{pmatrix} G_A(E) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & G_{000} & G_{100} & G_{110} & G_{100} \\ 0 & G_{100} & G_{000} & G_{100} & G_{110} \\ 0 & G_{110} & G_{100} & G_{000} & G_{100} \\ 0 & G_{100} & G_{110} & G_{100} & G_{000} \end{pmatrix} \quad (\text{II.28})$$

Ces différents termes sont calculés dans l'appendice B. Notons simplement ici que :

$$\begin{aligned} G_{000} &= G_{000}^0 - G_{200}^0 \\ G_{100} &= G_{100}^0 - G_{210}^0 \\ G_{110} &= G_{110}^0 - G_{211}^0 \end{aligned} \quad (\text{II.29})$$

puisque nous sommes dans le cas d'une bande à demi-pleine. Faisons le changement de base classique :

$$\begin{aligned} |S\rangle &= \frac{|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle + |4\rangle}{2} \\ |T\rangle &= \frac{|1\rangle - |2\rangle + |3\rangle + |4\rangle}{2} \\ |U\rangle &= \frac{|1\rangle - |2\rangle - |3\rangle + |4\rangle}{2} \\ |V\rangle &= \frac{|1\rangle - |2\rangle + |3\rangle - |4\rangle}{2} \end{aligned} \quad (\text{II.30})$$

les matrices V et G deviennent :

$$V = \begin{pmatrix} \delta V_A - 2\gamma & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2\gamma & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II.31})$$

$$G = \begin{pmatrix} G_A(E) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & G_S(E) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & G_T & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & G_T & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & G_E \end{pmatrix} \quad (\text{II.32})$$

où

$$G_S(E) = G_{000} + 2 G_{100} + G_{110}$$

$$G_T(E) = G_{000} - G_{110} \quad (\text{II.33})$$

$$G_E(E) = G_{000} + G_{110} - G_{100}$$

Ceci simplifie le calcul du déterminant de la matrice 4 x 4 :

$$\det(I - VG) = 1 - 4 \gamma^2 G_A(E - \delta V_A) G_S(E) \quad (\text{II.34})$$

Nous trouvons donc une expression du déphasage très voisine de celle du premier modèle de l'adsorption en position cubique simple.

Le potentiel de self-consistence  $\delta V_A$  a une expression analogue en fonction des parties réelle et imaginaire de  $G_S(E)$  ainsi que les charges sur les différents atomes adsorbants et adsorbé. Mais dans ce cas, nos résultats ne sont plus **symétriques** ; cette dissymétrie est due au fait qu'en plaçant l'atome adsorbé en position cubique centré sur une surface (100) d'un cubique simple, nous avons introduit des moments d'ordre impair dans la densité d'états. Ceci est très facile à vérifier en utilisant la méthode des chemins.

Nous ne donnerons ici que les résultats des calculs pour l'énergie de liaison (fig.20). On trouve une courbe assez plate comme dans l'adsorption en position cubique simple et un seul potentiel de self-consistence mais les valeurs sont voisines de 5eV. Si on tenait compte de la dérive, on devrait ajouter un terme voisin de

$$4 N(E_F) \propto + 4 \propto N_A \quad (II.35)$$

ce qui donne le résultat de la courbe 3 (fig.20). On peut penser qu'un calcul exact donnerait un résultat très voisin et qui serait ainsi du même ordre de grandeur que les résultats expérimentaux.

Certains auteurs pensent que les résultats expérimentaux trouvés dans les expériences de désorption par effet de champ sont trop élevés. Nous avons voulu estimer la valeur la plus élevée que pouvait prendre l'énergie de liaison. Pour cela, nous avons fait un calcul rapide des énergies de cohésion d'impureté en volume.

## II.6 Energie de cohésion d'impureté.

On peut appliquer notre modèle de l'adsorption à l'énergie de cohésion d'une impureté de transition dans une matrice de transition : en effet, l'impureté dans ce cas se trouve si l'on peut dire en position d' "adsorption" dans une lacune du cristal.

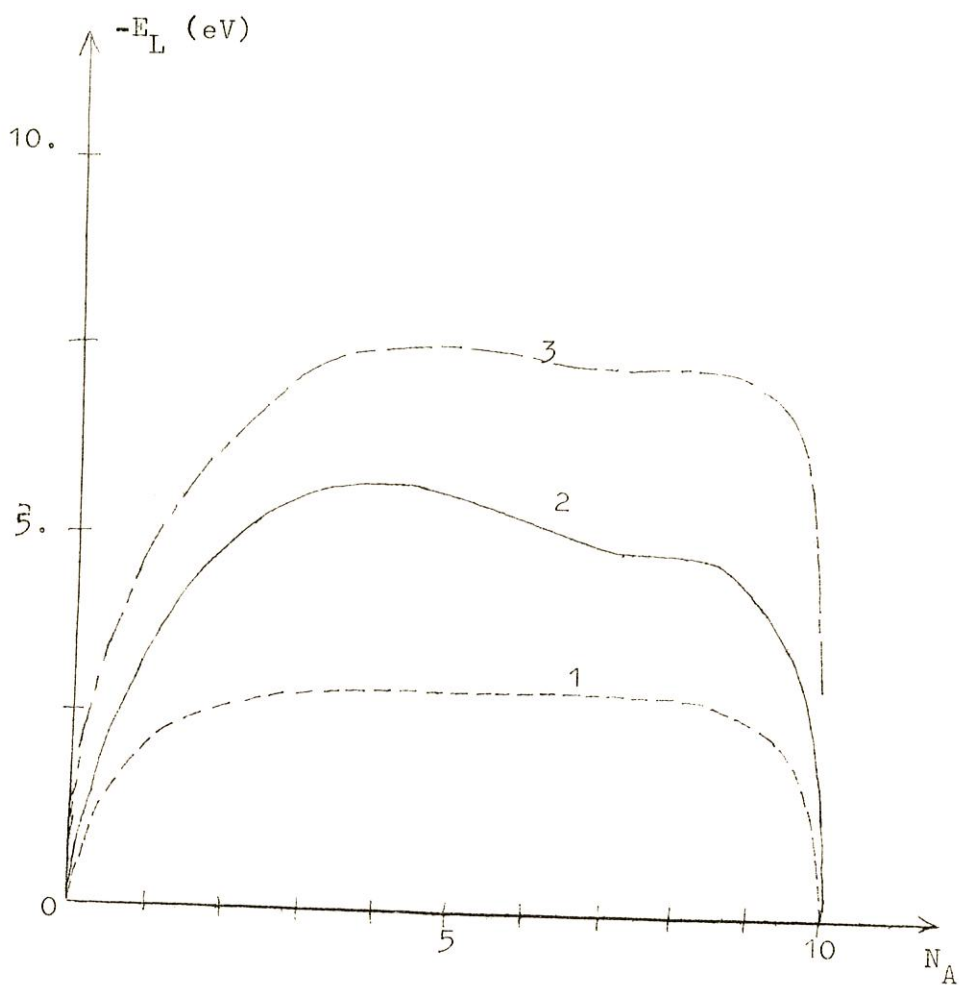


Figure 20 : Energies de liaison d'atomes de transition adsorbés sur une surface (100) d'un cristal cubique simple :

- 1) Adsorption en position cubique simple. Modèle 1.
- 2) Adsorption en position cubique centré sans dérive.
- 3) Adsorption en position cubique centré avec dérive.

En établissant ainsi six liaisons entre l'impureté et les atomes voisins, nous aurons une idée de la valeur maximale des énergies de liaison en surface. D'autre part, nous pouvons comparer avec les chaleurs de solution d'alliages très dilués.

Nous négligerons toutes les relaxations possibles des atomes du réseau aussi bien avant "l'adsorption" de l'impureté dans la lacune qu'après. Nous considérerons également qu'il n'y a autour de la lacune aucune variation de charge et donc aucun potentiel de self-consistence, nous verrons que ceci n'a aucune conséquence pour le calcul de l'énergie de cohésion de l'impureté, nous ne prenons cette approximation que pour simplifier l'énoncé du problème.

En supposant que les charges apportées par l'impureté sont complètement écrantées au delà de ses premiers voisins, donc avec les mêmes approximations que dans le cas de l'adsorption d'atomes libres de transition sur une surface (100), la matrice du potentiel de perturbation correspondant à "l'adsorption" de l'impureté dans la lacune s'écrit dans la base des fonctions atomiques centrées sur l'impureté et ses voisins :

$$V = \begin{pmatrix} \delta V_I - 6\alpha' & -\gamma' & -\gamma' & -\gamma' & -\gamma' & -\gamma' & -\gamma' \\ -\gamma'' & \delta V_V - \alpha'' & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\gamma'' & 0 & \delta V_V - \alpha'' & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\gamma'' & 0 & 0 & \delta V_V - \alpha'' & 0 & 0 & 0 \\ -\gamma'' & 0 & 0 & 0 & \delta V_V - \alpha'' & 0 & 0 \\ -\gamma'' & 0 & 0 & 0 & 0 & \delta V_V - \alpha'' & 0 \\ -\gamma'' & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \delta V_V - \alpha'' \end{pmatrix}$$

(II.36)

où  $\delta V_I$  et  $\delta V_V$  représentent les éléments de matrice intraatomiques du potentiel de self-consistence respectivement sur l'impureté et ses voisins. D'autre part  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\gamma'$  et  $\gamma''$  sont les intégrales de dérive et de recouvrement que nous établissons au cours de l'adsorption. Elles sont en principe différentes suivant la configuration électronique de l'impureté mais nous les prendrons égales aux valeurs du cristal parfait compte tenu que les fonctions d'onde et potentiels atomiques diffèrent peu tout au long d'une série de transition. Dans un premier temps, nous négligerons les termes de dérive.

La matrice de l'opérateur de Green correspondante à celle du potentiel sera avec les notations de la figure 21 :

$$G = \begin{pmatrix} \frac{1}{E-E_A+i\eta} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & G_{11} & G_{1-1} & G_{12} & G_{1-2} & G_{13} & G_{1-3} \\ 0 & G_{-11} & G_{-1-1} & G_{-12} & G_{-1-2} & G_{-13} & G_{-1-3} \\ 0 & G_{21} & G_{2-1} & G_{22} & G_{2-2} & G_{23} & G_{2-3} \\ 0 & G_{-21} & G_{-2-1} & G_{-22} & G_{-2-2} & G_{-23} & G_{-2-3} \\ 0 & G_{31} & G_{3-1} & G_{32} & G_{3-2} & G_{33} & G_{3-3} \\ 0 & G_{-31} & G_{-3-1} & G_{-32} & G_{-3-2} & G_{-33} & G_{-3-3} \end{pmatrix}$$

(II.37)

$$\text{où } G_{ij} = \left\langle \varphi(\underline{r} - \underline{R}_i) \left| \frac{1}{E - H + i\eta} \right| \varphi(\underline{r} - \underline{R}_j) \right\rangle \quad (\text{II.38})$$

H étant l'hamiltonien du cristal ayant une lacune.



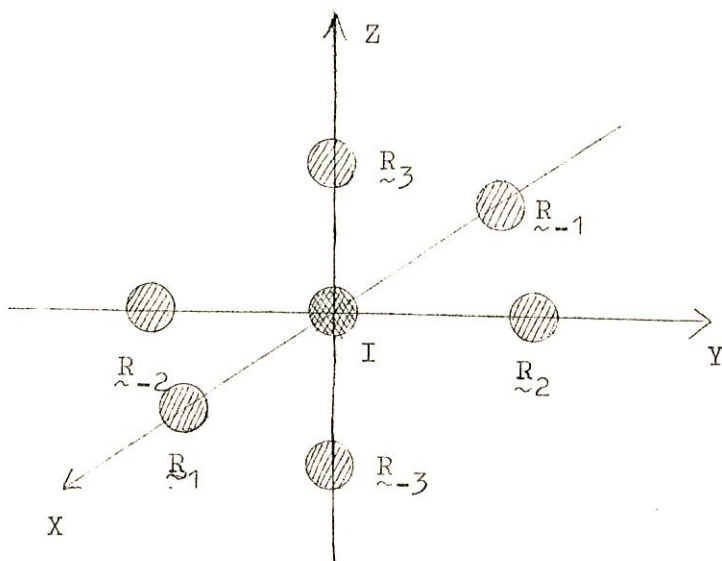


Figure 21 : Impureté en volume et ses voisins .

Les éléments nuls de la première ligne et de la première colonne sont dus au fait qu'il n'y a aucune liaison entre l'impureté et le cristal avant "adsorption".

Par symétrie, nous allons réduire ces matrices 7 x 7 qui sont assez lourdes à manipuler. Dans le groupe du cube  $O_h$ , la fonction  $s$  sur l'impureté a la symétrie  $A_{1g}$ . Les six fonctions  $s$  centrées sur les premiers voisins de la lacune forment une base de la représentation  $\Gamma_1$  de  $O_h$ . Cette représentation peut se réduire à :

$$\Gamma_1 = A_{1g} + E_g + T_{1u} \quad (\text{II.39})$$

Les fonctions de base de ces 3 représentations seront notées  $\varphi_s$  pour  $A_{1g}$ ,  $\varphi_\theta$  et  $\varphi_\varepsilon$  pour  $E_g$  et  $\varphi_x$ ,  $\varphi_y$  et  $\varphi_z$  pour  $T_{1u}$ . On a :

$$\begin{cases} \varphi_s = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_i \varphi(\underline{r} - \underline{R}_i) \\ \varphi_\theta = \frac{3[\varphi(\underline{r}-\underline{R}_3) + \varphi(\underline{r}-\underline{R}_{-3})] - \sum_i \varphi(\underline{r} - \underline{R}_i)}{2\sqrt{3}} \\ \varphi_\varepsilon = \frac{\varphi(\underline{r}-\underline{R}_1) + \varphi(\underline{r}-\underline{R}_{-1}) - \varphi(\underline{r}-\underline{R}_2) - \varphi(\underline{r}-\underline{R}_{-2})}{2} \end{cases} \quad (\text{II.40})$$

$$\varphi_x = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi(\underline{r}-\underline{R}_1) - \varphi(\underline{r}-\underline{R}_{-1})]$$

$$\varphi_y = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi(\underline{r}-\underline{R}_2) - \varphi(\underline{r}-\underline{R}_{-2})]$$

$$\varphi_z = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi(\underline{r}-\underline{R}_3) - \varphi(\underline{r}-\underline{R}_{-3})]$$

Dans cette nouvelle base, les matrices représentant  $V$  et  $G$  s'écrivent :

$$V = \begin{pmatrix} \delta V_I & -\gamma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\gamma & \delta V_V & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta V_V & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \delta V_V & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \delta V_V & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \delta V_V & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \delta V_V \end{pmatrix} \quad (\text{II.41})$$

$$G = \begin{pmatrix} \frac{1}{E-E_A + i\eta} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & G_{SS} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & G_{EE} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & G_{EE} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & G_{TT} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G_{TT} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G_{TT} \end{pmatrix} \quad (\text{II.42})$$

avec ;

$$\begin{aligned} G_{SS} &= G_{11} + G_{1-1} + 4 G_{12} \\ G_{EE} &= G_{11} + G_{1-1} - 2 G_{12} \\ G_{TT} &= G_{11} - G_{1-1} \end{aligned} \quad (\text{II.43})$$

Nous allons maintenant décomposer V en plusieurs termes :

$$\begin{aligned}
 V = & \begin{pmatrix} -E_A & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -\gamma & -\gamma & -\gamma & -\gamma & -\gamma & -\gamma \\ -\gamma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\gamma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\gamma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\gamma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\gamma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\gamma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 & + \begin{pmatrix} +\delta V_{I+E_A} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \delta V_v & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta V_v & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \delta V_v & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \delta V_v & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \delta V_v & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \delta V_v \end{pmatrix} \quad (II.44)
 \end{aligned}$$

La première partie de V change uniquement le terme  $\frac{1}{E-E_A+i\eta}$  de G en  $\frac{1}{E+i\eta}$ . On peut ensuite calculer la perturbation du second terme. Ce terme correspond exactement à l'opposé de la création d'une lacune, nous avons donc réintroduit dans la lacune un atome identique à ceux du réseau. Ce potentiel change de nouveau la matrice G en :

$$G = \begin{pmatrix} G_{ooo}^o & \sqrt{6}G_{1oo}^o & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{6}G_{1oo}^o & G_{SS}^o & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & G_{EE}^o & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & G_{EE}^o & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & G_{TT}^o & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G_{TT}^o & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G_{TT}^o \end{pmatrix} \quad (II.45)$$

$$\begin{aligned}
 \text{où } G_{SS}^0 &= G_{11}^0 + G_{1-1}^0 + 4G_{12}^0 = G_{000}^0 + G_{200}^0 + 4G_{110}^0 \\
 G_{EE}^0 &= G_{11}^0 + G_{1-1}^0 - 2G_{12}^0 = G_{000}^0 + G_{200}^0 - 2G_{110}^0 \\
 G_{TT}^0 &= G_{11}^0 - G_{1-1}^0 = G_{000}^0 - G_{200}^0
 \end{aligned}
 \tag{II.46}$$

On a noté :

$$G_{ij}^0 = \left\langle \varphi(\underline{r}-\underline{R}_i) \left| \frac{1}{E-H_0 + i\eta} \right| \varphi(\underline{r}-\underline{R}_j) \right\rangle
 \tag{II.47}$$

$$= G_{lmn}^0$$

$$\underline{R}_i - \underline{R}_j = \underline{i} \text{ la} + \underline{j} \text{ ma} + \underline{k} \text{ na}
 \tag{II.48}$$

$H_0$  l'hamiltonien du cristal parfait infini.

Si on tenait compte des variations de potentiel sur les atomes voisins de la lacune, ces variations s'élimineraient avec la deuxième partie du potentiel.

Dans la variation totale d'énergie, on retrouve un terme égal à  $N_A E_A$ , un terme égal à l'opposé de l'énergie de formation d'une lacune et un terme égal à la différence de l'énergie de cohésion de l'impureté et de l'énergie de cohésion d'un atome du cristal parfait. Les éléments de matrice intraatomique du potentiel de self-consistence  $\delta V_I$  et  $\delta V_V$  sont calculés à partir de :

- la condition d'écran total :

$$\delta \rho_I + 6 \delta \rho_V = 0
 \tag{II.49}$$

où  $\delta \rho_I$  et  $\delta \rho_V$  sont respectivement les variations de charge sur l'impureté et un de ses voisins

- la règle de somme de Friedel :

$$\Delta N(E_F) = N_A - N(E'_F)
 \tag{II.50}$$

où  $\Delta N(E_F)$  est la charge totale déplacée par le troisième terme du potentiel et  $N_A$  a la même définition que dans le cas de l'adsorption sur une surface (100).

Ces deux équations permettent de calculer  $\delta V_I$  et  $\delta V_V$  en fonction de  $N(E_F)$  et de  $N_A$ . L'allure de ces variations est identique à celle des potentiels  $\delta V_A$  et  $\delta V_O$  obtenus aux paragraphes précédents. Nous ne donnerons ici que les variations de  $\delta V_I$  et  $\delta V_V$  pour  $N(E_F) = 5$ , ce qui correspond au cas traité en adsorption (fig.22 et 23).

Comme dans le cas de l'adsorption, on a tracé sur les mêmes figures variations de charge et de potentiel. On remarque que :

- les variations de charge sont très faibles et égales au maximum à 0.05 électron pour  $\delta \rho_I$  et de l'ordre de 0.01 pour  $\delta \rho_V$ . Ces variations sont beaucoup plus faibles que dans le cas de l'adsorption en surface.
- les valeurs du potentiel sont également plus faibles ce qui donne un rapport variation de potentiel de self-consistence-variation de charge de l'ordre de 10 à 15 x  $2\gamma$  pour l'impureté et de 3 à 4 x  $2\gamma$  pour les voisins.
- les allures des variations de charge et de potentiel sont voisines de l'adsorption en surface sauf pour  $N_A$  faible ou voisin de 10 où il semblerait aussi que la self-consistence est moins bonne dans ces cas.

Quant à l'énergie de cohésion de l'impureté, on la calcule compte tenu de l'énergie de cohésion du tungstène puisque notre calcul revient seulement à échanger un atome d'impureté et un atome du réseau entre le gaz et le solide :

$$E_{cI} = E_{cW} + \int^{E_F} E \Delta n(E) dE - N_A E_A - N_A \delta V_I - \frac{1}{2} \delta \rho_I \delta V_I - 6 N(E_F) \delta V_V - 3 \delta \rho_V \delta V_V \quad (II.51)$$

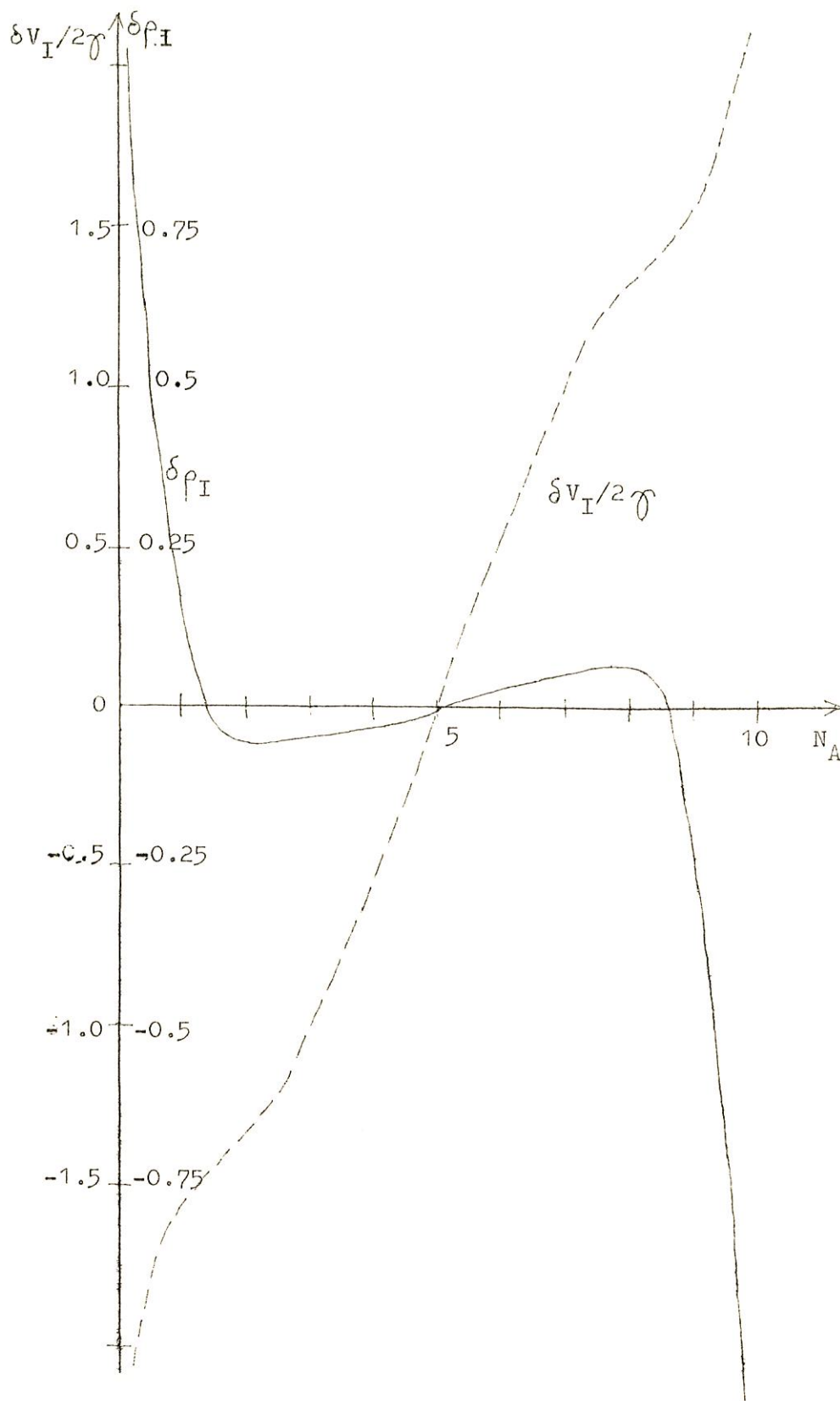


Figure 22 : Variation de charge et de potentiel sur l'impureté en fonction de  $N_A$ . ( $N(E_F)=5$ ).

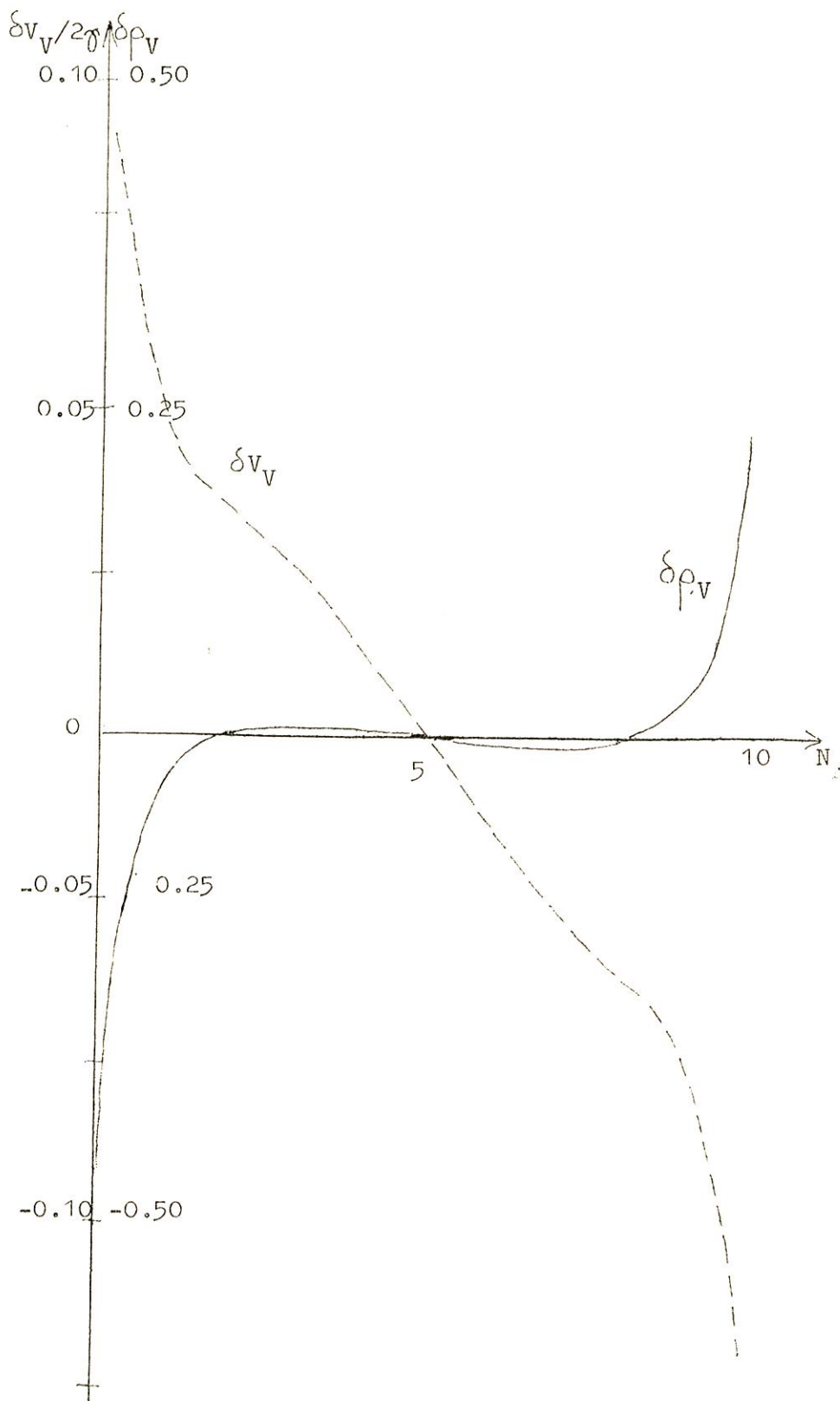


Figure 23 : Variation de charge et de potentiel sur un voisin de l'impureté en fonction de  $N_A$ . ( $N(E_F)=5$ ).



Si on tient compte du terme de dérive, il faut ajouter une énergie égale à

$$- [N_A - N(E_F)] \propto - 3 \delta \rho_v \propto \quad (II.52)$$

Ces résultats sont représentés sur la fig.24. Les valeurs des énergies de cohésion sont assez voisines des valeurs d'énergie de liaison d'atomes en surface. Il semble donc que ces valeurs expérimentales soient un peu surévaluées. D'autre part, ces valeurs expérimentales sont soumises à caution car les expériences de désorption par effet de champ se font en présence d'hélium qui va aussi s'adsorber sur le tungstène et il est probable que la surface étudiée n'est pas suffisamment "propre" pour obtenir de bonnes valeurs des énergies de liaison .

Nous trouvons bien un maximum qui correspondrait au rhénium ; cependant la différence entre les valeurs obtenues pour  $N_A=5$  et  $N_A = 6$  est plus faible (0.2 à 0.3 eV) que pour les résultats expérimentaux.

On peut essayer de trouver le maximum de l'énergie de liaison en surface à partir de ce modèle. On trouve ainsi que l'on passe dans l'ordre croissant des énergies de cohésion d'impureté, de

- W dans Re  
- à W dans W  
puis Re dans W  
et enfin Re dans Re.

Les différences entre ces diverses énergies sont très faibles et il est tout à fait possible qu'en surface, on puisse changer l'ordre de ces résultats.

Les valeurs trouvées pour les "énergies de cohésion" d'impureté, sont bien en accord avec les résultats expérimentaux d'énergies de solution d'alliages<sup>31-39</sup> mais il est difficile de les comparer car souvent ces alliages ne sont pas très dilués ou encore sont magnétiques.

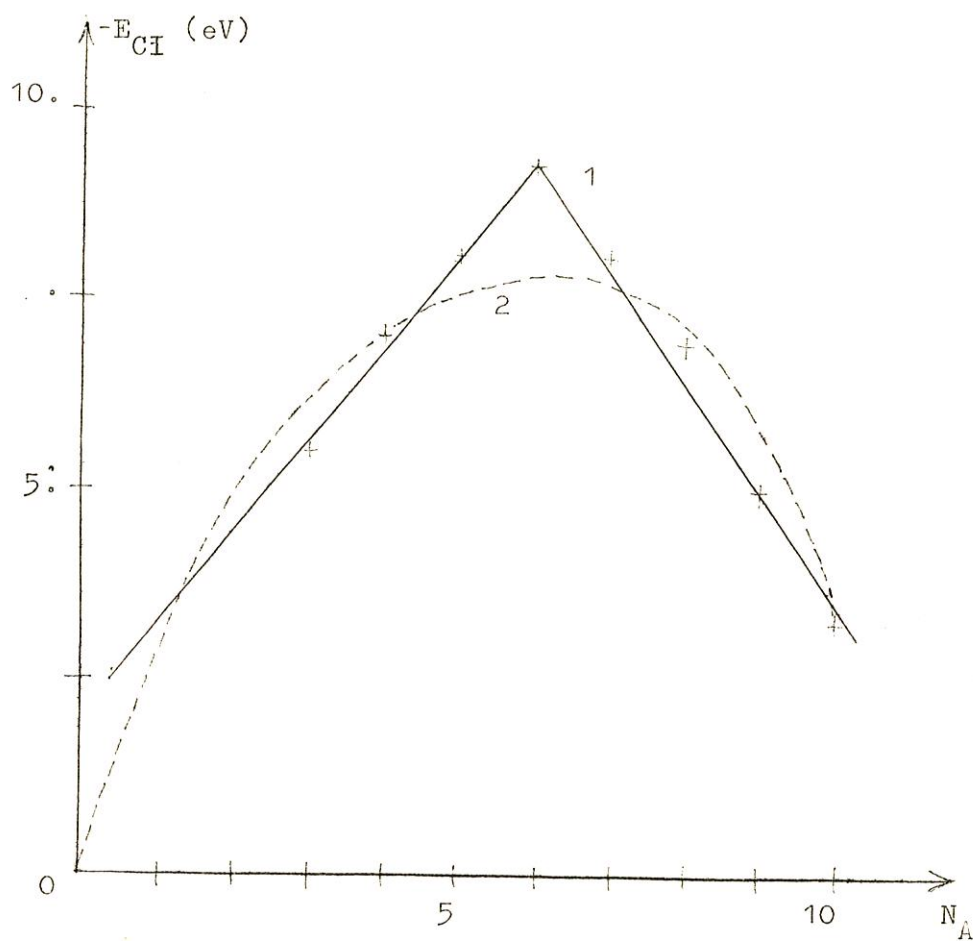


Figure 24 : Comparaison des énergies de liaison expérimentales d'atomes en surface (courbe 1) avec les énergies de cohésion d'impuretés en volume (courbe 2), ( $N(E_F)=5$ ).

## II.7 Discussion des résultats.

Il est certain que notre étude de l'adsorption ne constitue qu'un point de départ pour un calcul plus précis des énergies de liaison. Cependant vue la simplicité des calculs, elle nous permet de dégager certaines propriétés générales de l'adsorption :

- la self-consistence est très importante pour le calcul des énergies de liaison
- si l'on se réfère au cas de l' "adsorption" dans une lacune du cristal, les variations de charge sont assez faibles. L'écran total justifie l'approximation de la charge image<sup>40-42</sup>.
- les énergies de liaison mesurées par désorption par effet de champ semblent un peu élevées compte tenu des énergies trouvées au paragraphe II.5.

L'étude que nous avons faite à partir de notre modèle présente plusieurs imperfections notamment :

- l'adsorption sur une face(100) d'un cristal cubique ne peut donner des résultats quantitativement comparables avec l'expérience si on étudie l'adsorption en position cubique simple.
- l'adsorption en position cubique centré montre essentiellement que si l'on établit quatre liaisons entre l'atome adsorbé et la surface, on retrouve le bon ordre de grandeur des énergies de liaison. La situation est quand même assez éloignée de celle d'un atome adsorbé sur une surface (100) d'un cubique centré.
- il faudrait calculer l'ordre de grandeur des oscillations de charge au delà des premiers voisins mais on peut estimer à priori qu'elles sont faibles vues les variations de charge sur l'atome adsorbant.

L'avantage de notre modèle est la possibilité de traiter relativement facilement les interactions entre atomes adsorbés, ce qui serait l'étape suivante d'un calcul plus réaliste que celui que nous avons effectué.

Ce modèle met en évidence l'importance de la self-consistence pour l'étude des énergies d'adsorption des métaux de transition sur le tungstène. Les résultats du calcul de l'adsorption d'un atome en position cubique centré permettent alors de penser qu'une étude self-consistente d'une structure plus réaliste pour le tungstène rendrait compte correctement des énergies d'adsorption.

### CHAPITRE III

#### ENERGIE DE FORMATION D'UNE LACUNE DANS LES METAUX

#### DE TRANSITION

Dans ce chapitre, nous voudrions estimer l'ordre de grandeur de l'énergie de formation d'une lacune dans les métaux de transition<sup>2</sup>. Pour cela, il est intéressant de conserver le modèle de bande assez simple que nous avons développé dans le premier chapitre: bande non dégénérée d'un cristal cubique simple traitée dans l'approximation des liaisons fortes. Nous discuterons les approximations en fin de chapitre et particulièrement l'influence de la structure cristalline.

Nous utiliserons toujours la méthode des fonctions de Green pour traiter le potentiel de perturbation introduit en créant une lacune et nous négligerons la relaxation des atomes voisins de la lacune.

Nous considérerons deux cas :

- traitement non self-consistent où nous supposerons que le potentiel se limite au site de la lacune
- traitement self-consistent introduisant des variations de potentiel et de charge sur les atomes premiers voisins de la lacune.

Dans chaque cas, nous calculerons la charge totale déplacée, l'énergie de formation d'une lacune ainsi que les variations de charge sur les atomes voisins de la lacune.

Les énergies de formation de lacune, trouvées dans les traitements self-consistent ou non sont très voisines. Ceci nous permettra

un calcul très simple de l'énergie de formation d'une lacune en surface et de l'énergie de formation d'une lacune dans un cristal cubique centré et cubique à faces centrées.

### III.1 Potentiel de perturbation

Nous allons tout d'abord décrire le potentiel de perturbation nécessaire pour créer une lacune.

Une méthode consiste à procéder comme dans les références 43 et 44. L'hamiltonien  $H_0$  du cristal parfait peut se représenter dans la base des orbitales atomiques comme une matrice à  $N$  lignes et  $N$  colonnes. L'expression générale de chacun des éléments de matrice est

$$\langle \phi(\underline{r}-\underline{R}_i) | H_0 | \phi(\underline{r}-\underline{R}_j) \rangle$$

L'hamiltonien perturbé  $H$  peut se représenter également par une matrice d'ordre  $N$  mais avec des éléments nuls sur la ligne et la colonne correspondant à  $\langle \phi(\underline{r}-\underline{R}_0) | H | \phi(\underline{r}-\underline{R}_j) \rangle$ ,  $\underline{R}_0$  correspondant au site de la lacune. Si nous supposons que l'ordre de la matrice est inchangé, on obtient ainsi la matrice du potentiel de perturbation et résoudre le problème par la méthode des fonctions de Green, on peut

Ici nous voudrions utiliser une méthode assez différente qui conduit au même résultat. Elle aura l'avantage d'être beaucoup plus rapide et de donner immédiatement les résultats. Supposons que l'on puisse décrire la perturbation due à la lacune par un seul élément de matrice  $\beta$  localisé sur le site de la lacune. Les énergies du problème perturbé sont données par les valeurs propres de l'hamiltonien  $H$  donc par les valeurs de  $E$  annulant le déterminant suivant :

$$\begin{vmatrix}
 H_{00} + \beta - E & H_{01} & H_{02} & \dots & H_{0N} \\
 H_{10} & H_{11} - E & H_{12} & \dots & H_{1N} \\
 H_{20} & H_{21} & H_{22} - E & \dots & H_{2N} \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\
 H_{N0} & H_{N1} & H_{N2} & \dots & H_{NN} - E
 \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{III.1})$$

Si nous développons ce déterminant suivant la première ligne, on peut écrire :

$$(H_{00} + \beta - E) \Delta_0 + H_{01} \Delta_1 + H_{02} \Delta_2 + \dots + H_{0N} \Delta_N = 0 \quad (\text{III.2})$$

Les solutions du problème perturbé sont données par les zéros de  $\Delta_0$ .

Or

$$\Delta_0 = - \frac{H_{01} \Delta_1 + H_{02} \Delta_2 + \dots + H_{0N} \Delta_N}{H_{00} + \beta - E} \quad (\text{III.3})$$

Pour des valeurs finies de  $E$ ,  $\Delta_0$  va s'annuler si  $\beta$  tend vers l'infini. On peut facilement montrer que la fonction d'onde du problème perturbé n'a plus de contribution suivant  $\varphi(\vec{r} - \vec{R}_0)$ . Ceci est consistant avec le fait qu'un potentiel répulsif infini sur le site de la lacune repousse le niveau atomique vers  $+\infty$  où il n'interagit plus avec le cristal.

Nous traiterons donc par la suite un potentiel localisé  $V_{00} = \beta$  sur le site de la lacune par la méthode des fonctions de Green. Pour obtenir des propriétés relatives à une lacune, on fera tendre  $\beta$  vers l'infini.

### III.2 Traitement non self-consistent.

Nous allons négliger les variations de potentiel induites par les variations de charge sur les atomes voisins de la lacune. Nous traiterons le problème dans un premier temps en négligeant l'intégrale de dérive puis nous tiendrons compte de ce terme sur le cristal perturbé.

#### III.2.1 Potentiel localisé sur le site de la lacune.

Si nous appelons  $V$  la matrice de potentiel de perturbation, tout le problème revient à calculer

$$\det (I - G^0 V) \quad (\text{III.4})$$

où  $G_0$  est l'opérateur de Green du cristal parfait.

Dans notre cas où le potentiel est localisé, ceci se réduit à :

$$(1 - \beta G_{00}^0) \quad (\text{III.5})$$

avec 
$$G_{00}^0 = \left\langle \varphi(\underline{r}-\underline{R}_0) \left| \frac{1}{E-H_0+i\eta} \right| \varphi(\underline{r}-\underline{R}_0) \right\rangle \quad (\text{III.6})$$

Les états liés seraient donnés par :

$$\det (I - G^0 V) = 1 - \beta G_{00}^0 = 0 \quad (\text{III.7})$$

Si  $\beta$  tend vers  $+\infty$ , il faut donc que  $G_{00}^0$  s'annule en dehors de la bande, ce qui n'est pas le cas (cf Appendice A).

Nous allons maintenant calculer la charge totale déplacée  $\delta N_1(E)$  pour les états d'énergie inférieure à  $E$ .

On a

$$\delta N_1(E) = - \frac{10}{\pi} \text{Arg} \det(I-G^0V) = - \frac{10}{\pi} \text{Arg} (1 - \beta G_{00}^0) \quad (\text{III.8})$$



ce qui est un résultat général pour un potentiel localisé sur un site<sup>45</sup>.

Lorsque  $\beta \rightarrow +\infty$ , ceci se réduit à :

$$\delta N_1(E) = + \frac{10}{\pi} \text{Arg } G_{00}^0 \quad (\text{III.9})$$

Cette variation est représentée sur la figure 25 ainsi que le remplissage de la bande en fonction du niveau de Fermi.

Il nous faut maintenant calculer l'énergie de formation de la lacune. Comme le calcul n'est pas self-consistent, il introduit une variation du niveau de Fermi  $E_F^0$  en  $E_F$  telle que si on replace l'atome enlevé en surface où l'on peut supposer que son état sera assez peu différent de son état en volume on ait :

$$N^3 \int^{E_F^0} n(E) dE = (N^3+1) \int^{E_F} n(E) dE + \int^{E_F} \delta n_1(E) dE \quad (\text{III.10})$$

où  $n(E)$  et  $\delta n_1(E)$  sont respectivement la densité d'états du cristal parfait et la variation de densité d'états due à la lacune.

$$\delta n_1(E) = \frac{d}{dE} \left[ \delta N_1(E) \right] \quad (\text{III.11})$$

La variation du niveau de Fermi étant de l'ordre de  $1/N^3$  on peut écrire en négligeant les termes d'ordre supérieur :

$$N^3 (E_F^0 - E_F) n(E_F^0) = \int^{E_F^0} \left[ n(E) + \delta n_1(E) \right] dE \quad (\text{III.12})$$

En négligeant les interactions entre électrons, l'énergie de formation s'écrit comme la différence des énergies à un électron du cristal parfait et du cristal où nous avons créé une lacune en plaçant un atome en surface où on suppose que son énergie sera peu différente de l'énergie de cohésion en volume :

$$E_{FV} = (N^3+1) \int^{E_F} E n(E) dE + \int^{E_F} E \delta n_1(E) dE - N^3 \int^{E_F^0} E n(E) dE \quad (\text{III.13})$$

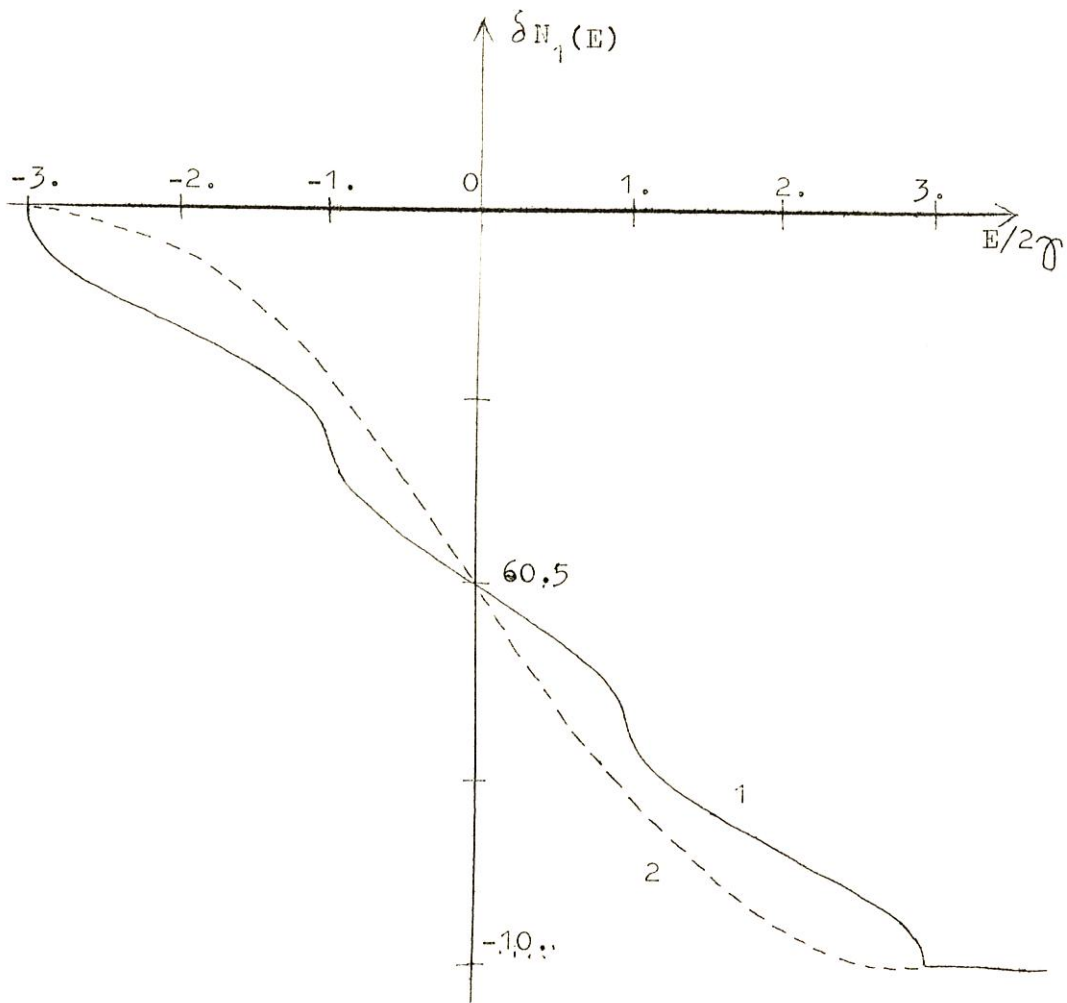


Figure 25 : 1) Charge totale déplacée par la lacune.  
2)  $-N(E)$ .

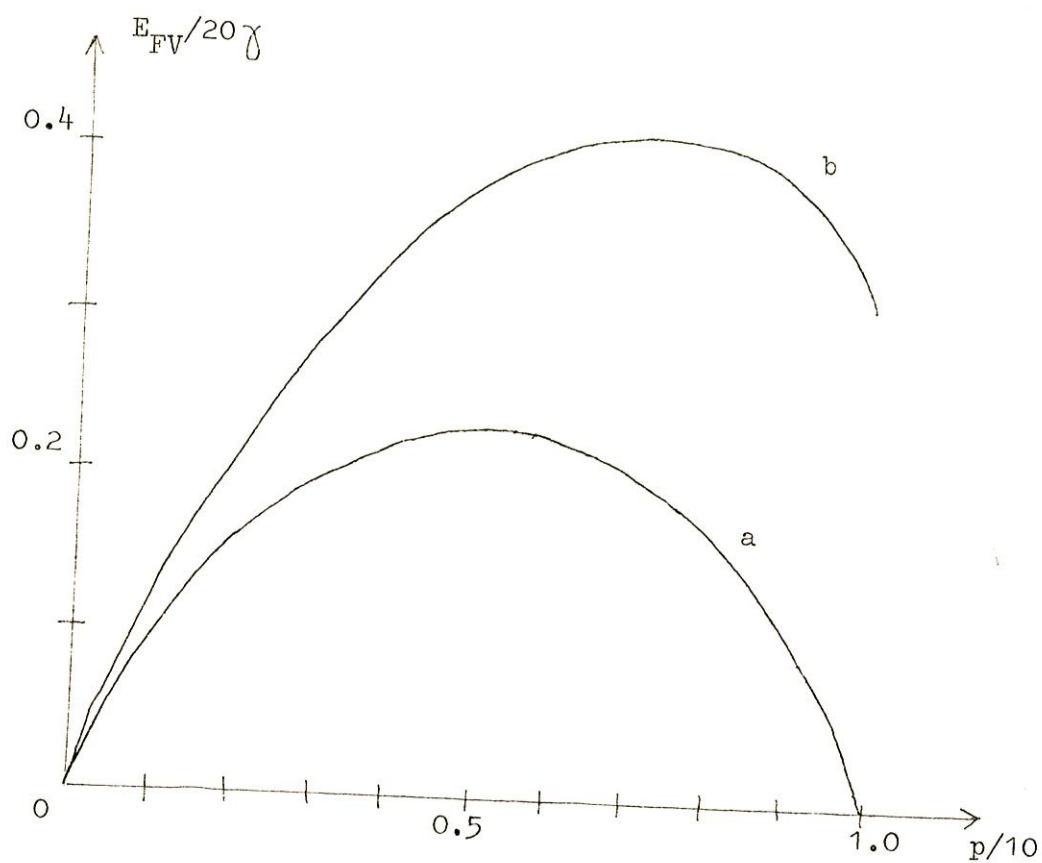


Figure 26 : Energie de formation d'une lacune en fonction du remplissage de la bande  $p/10$  :

a) sans dérive.

b) avec dérive.

En négligeant les termes d'ordre  $1/N^3$  et en connaissant la variation du niveau de Fermi donné par (III.12), on obtient :

$$E_{FV} = \int_{E_F^0}^{E_F^0} (E - E_F^0) [n(E) + \delta n_1(E)] dE \quad (\text{III.14})$$

$$= - \int_{E_F^0}^{E_F^0} [\delta N_1(E) + N(E)] dE \quad (\text{III.15})$$

où  $N(E)$  est le nombre total d'états d'énergie inférieure à  $E$ .

Nous avons représenté (fig.26a)  $E_{FV}/20\gamma$  en fonction du remplissage de bande. On obtient une courbe symétrique dont le maximum correspond à une bande à demi-pleine comme pour la tension superficielle et l'énergie de cohésion. Cette valeur dans le cas du Molybdène ( $2\gamma \simeq 1\text{eV}$ ) donnerait une valeur d'environ 2.4 eV ce qui est de l'ordre de la valeur expérimentale. Le rapport entre l'énergie de formation d'une lacune et de l'énergie de cohésion est de l'ordre de 1/2.

### III.2.2 Potentiel sur les sites voisins de la lacune

Dans ce potentiel, nous ne considérons que les variations de potentiel dues aux intégrales de dérive qui n'existent plus dans le cristal perturbé. Le calcul sera encore non self-consistent.

Pour traiter ce potentiel, il est nécessaire de connaître la fonction de Green  $G$  du cristal perturbé par le potentiel

On a la relation :

$$G = G^0 + G^0 V G \quad (\text{III.16})$$

ce qui donne puisque  $V$  n'a qu'un seul élément de matrice :

$$G_{lm} = G_{lm}^0 + G_{1o}^0 \int^{\beta} G_{om} \quad (\text{III.17})$$

On applique cette formule en premier pour  $G_{om}$  :

$$G_{om} = \frac{G_{om}^o}{1 - \beta G_{oo}^o} \quad (\text{III.18})$$

d'où

$$G_{lm} = G_{lm}^o + \frac{\beta G_{lo}^o G_{om}^o}{1 - \beta G_{oo}^o} \quad (\text{III.19})$$

Faisons tendre  $\beta$  vers l'infini, on obtient :

$$G_{oo} = 0 \quad (\text{III.20})$$

$$G_{lm} = G_{lm}^o - \frac{G_{lo}^o G_{om}^o}{G_{oo}^o} \quad (\text{III.21})$$

On peut ainsi obtenir tous les éléments de matrice de l'opérateur de Green  $G$  si on connaît ceux de  $G_o$ .

La matrice du potentiel sur les voisins est diagonale et égale à  $\alpha I$ .

En utilisant la même méthode que pour  $\beta$ , il nous faut déterminer

$$\delta N_2(E) = - \frac{10}{\pi} \text{Arg} \det (I - \alpha G) \quad (\text{III.22})$$

Nous pouvons réduire ce déterminant  $7 \times 7$  par des considérations de symétrie identiques à celles du chapitre précédent en faisant le même changement de base :

$$\varphi_S = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_i \varphi(\underline{r}-\underline{R}_i) \quad (\text{III.23})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi_\theta = \frac{3 [\varphi(\underline{r}-\underline{R}_2) + \varphi(\underline{r}-\underline{R}_{-3})] - \sum_i \varphi(\underline{r}-\underline{R}_i)}{2\sqrt{3}} \\ \varphi_\epsilon = \frac{\varphi(\underline{r}-\underline{R}_1) + \varphi(\underline{r}-\underline{R}_{-1}) - \varphi(\underline{r}-\underline{R}_2) - \varphi(\underline{r}-\underline{R}_{-2})}{2} \end{array} \right. \quad (\text{III.24})$$

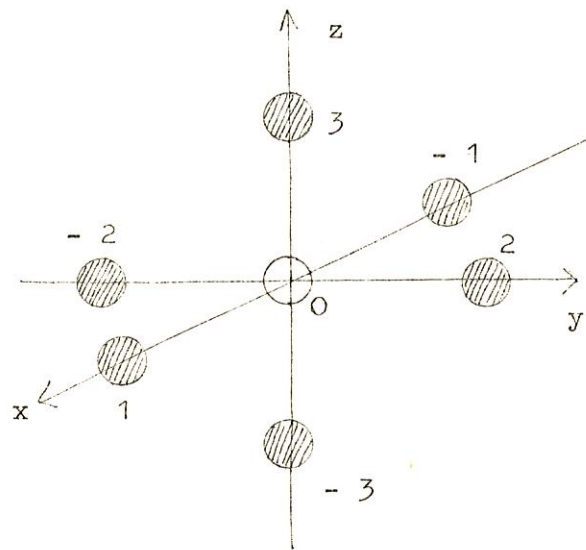


Figure 26 bis : Site de la lacune et ses premiers voisins .

$$\begin{cases} \varphi_x = \frac{1}{\sqrt{2}} & [\varphi(\tilde{r}-\tilde{R}_1) - \varphi(\tilde{r}-\tilde{R}_{-1})] \\ \varphi_y = \frac{1}{\sqrt{2}} & [\varphi(\tilde{r}-\tilde{R}_2) - \varphi(\tilde{r}-\tilde{R}_{-2})] \\ \varphi_z = \frac{1}{\sqrt{2}} & [\varphi(\tilde{r}-\tilde{R}_3) - \varphi(\tilde{r}-\tilde{R}_{-3})] \end{cases} \quad (\text{III.25})$$

Dans cette nouvelle base, la matrice représentant l'opérateur de Green s'écrit :

$$G = \begin{pmatrix} G_{oo} & \sqrt{6} G_{o1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{6} G_{o1} & G_{SS} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & G_{EE} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & G_{EE} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & G_{TT} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G_{TT} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G_{TT} \end{pmatrix} \quad (\text{III.26})$$

avec

$$\begin{aligned} G_{SS} &= G_{11} + G_{1-1} + 4 G_{12} \\ G_{EE} &= G_{11} + G_{1-1} - 2 G_{12} \end{aligned} \quad (\text{III.27})$$

$$G_{TT} = G_{11} - G_{1-1}$$

$$G_{00} = G_{01} = 0 \quad (\text{III.28})$$

On obtient ainsi

$$\delta N_2(E) = - \frac{10}{\pi} \left\{ \text{Arg}(1 - \alpha G_{SS}) + 2 \text{Arg}(1 - \alpha G_{EE}) + 3 \text{Arg}(1 - \alpha G_{TT}) \right\} \quad (\text{III.29})$$

Or  $\alpha$  est de l'ordre de  $0.05 \times 2\gamma$  et le maximum des parties réelle et imaginaire de  $G_{SS}$ ,  $G_{EE}$  et  $G_{TT}$  est voisin de  $1 \times (2\gamma)^{-1}$ . Ceci permet d'écrire :

$$\delta N_2(E) \simeq + \frac{10}{\pi} \alpha \left[ \text{Im} G_{SS} + 2 \text{Im} G_{EE} + 3 \text{Im} G_{TT} \right] \quad (\text{III.30})$$

$$\simeq 10 \frac{\alpha}{\pi} 6 \text{Im} G_{11} \quad (\text{III.31})$$

où  $G_{11}$  est la fonction de Green atomique sur les sites voisins de la lacune.

Après un calcul identique à celui du paragraphe III.2.1, on obtient :

$$E_{FV} = - \int_{E_F^0} \left[ \delta N_1(E) + \delta N_2(E) + N(E) \right] dE \quad (\text{III.32})$$

L'énergie de formation est augmentée de la quantité :

$$- \frac{6\alpha}{\pi} \int_{E_F^0} \text{Im} G_{11} dE \quad (\text{III.33})$$

que l'on calcule facilement à partir de (III.21).

Pour  $p=0$ ,  $p=5$  et  $p=10$ , elle se ramène à  $6 \propto N(E_F^0)$ . Pour  $p=0$ , elle s'annule ; pour  $p=5$ , elle vaut  $1.5 \times 2 \gamma$ , c'est à dire 1.5 eV pour le molybdène, ce qui donne une valeur totale de 3.9eV. Pour  $p=10$ , on obtient une valeur de  $3 \times 2 \propto$  qui semble assez élevée pour une bande presque pleine par comparaison aux résultats expérimentaux qui sont voisins de 1.5 eV.

Sur la fig. 26b, nous avons tracé la courbe de  $E_{FV}/20 \gamma$  en fonction du remplissage de la bande d. Comme pour la tension superficielle, la forme de la courbe est voisine de celle de l'énergie de cohésion.

### III.2.3 Variations de charge sur les sites voisins de la lacune.

Il est intéressant de connaître également les variations de charge sur les atomes voisins de la lacune si l'on veut essayer de rendre notre modèle self-consistent en tenant compte des variations de potentiel dues aux variations de charge.

Nous le ferons uniquement dans le cas où l'on néglige la dérive. Le résultat serait assez peu différent si l'on tient compte de ce terme vues les valeurs de  $\propto \text{Re}G_{11}$  et  $\propto \text{Im} G_{11}$ . Il est facile d'obtenir les variations de charge  $\Delta N_1$  sur les voisins à partir de (III.21)

$$\Delta N_1 = - \frac{10}{\pi} \int^{E_F^0} \text{Im} \frac{G_{10}^o G_{01}^o}{G_{00}^o} dE \quad (\text{III.34})$$

Nous avons représenté les variations de charge sur les atomes voisins de la lacune sur la figure 27. Elles sont en général assez faibles surtout pour  $2 \ll p \ll 8$  où elle est pour les premiers voisins égale au maximum de 10% de la charge totale. Les oscillations de charge décroissent ensuite quand on s'éloigne de la lacune et nous les négligerons dans un calcul self-consistent pour tenir compte des



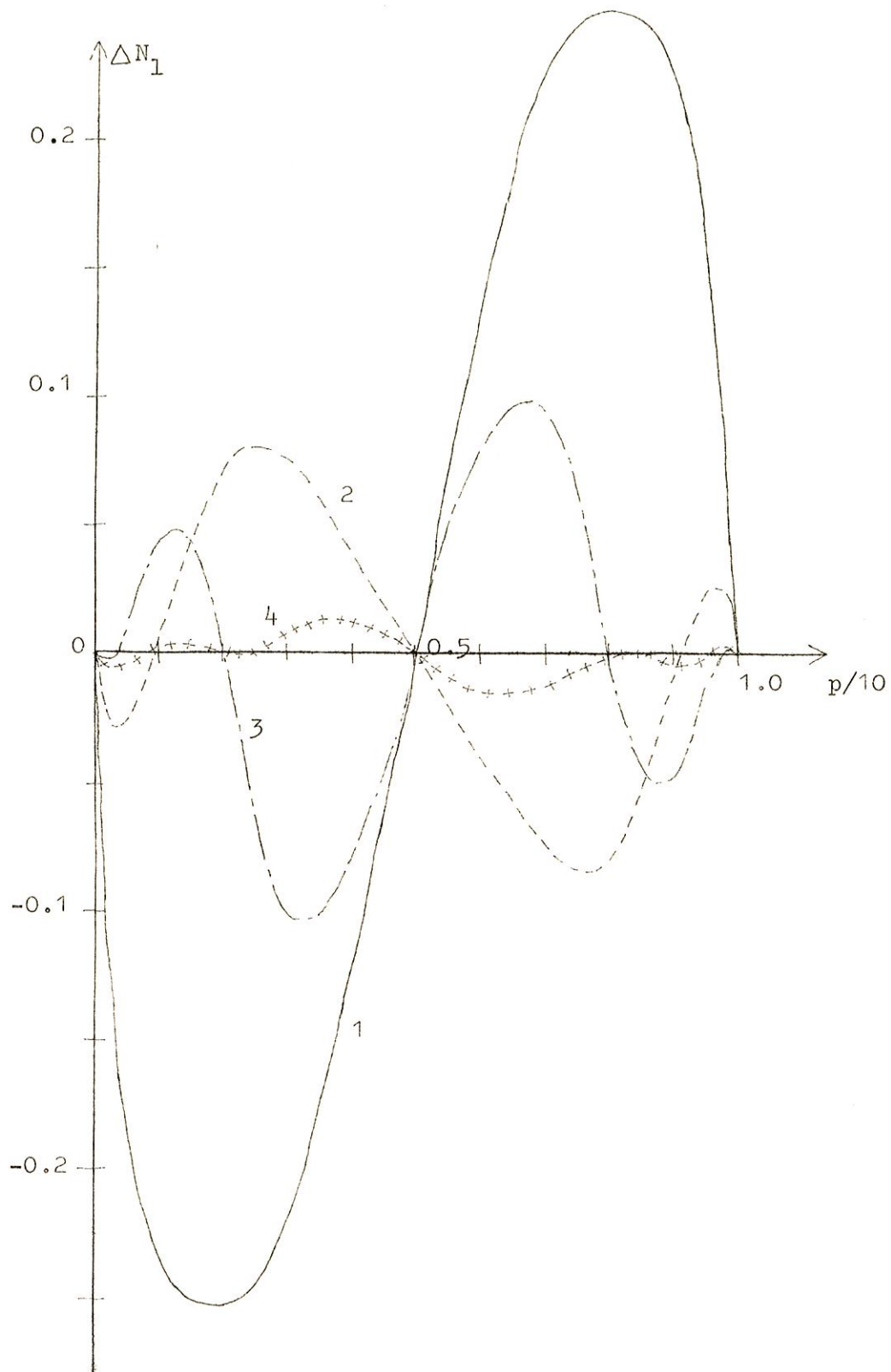


Figure 27 : Variation des charges sur les atomes voisins de la lacune en fonction du remplissage de la bande  $p/10$  :

- 1) Premier voisin :  $(a,0,0)$ .
- 2) Second voisin :  $(a,a,0)$ .
- 3) Troisième voisin :  $(a,a,a)$ .
- 4) Quatrième voisin :  $(2a,0,0)$ .

variations de potentiel uniquement sur les premiers voisins.

### III.3 Traitement self-consistent

Nous supposons donc le potentiel très localisé et nous traiterons le problème suivant la même méthode qu'au paragraphe précédent. Nous considérons tout d'abord un potentiel  $\beta$  localisé sur le site de la lacune que nous ferons tendre vers l'infini. Ensuite nous considérons le potentiel de self-consistence localisé sur les premiers voisins en négligeant l'intégrale de dérive. Enfin nous tiendrons compte de ce dernier terme.

#### III.3.1 Potentiel de self-consistence.

Le traitement du potentiel  $\beta$  a été effectué au début du paragraphe précédent, nous n'y reviendrons pas. Nous ne retiendrons donc avec nos approximations que l'élément de matrice intraatomique  $\delta V$  du potentiel de self-consistence. Nous sommes alors ramenés encore au calcul précédent mais ici comme nous négligeons l'intégrale de dérive il faut remplacer  $\alpha$  par  $\delta V$ .

Ce potentiel amène une variation de charge  $\delta N_2(E)$  telle que

$$\delta N_2(E) = - \frac{10}{\pi} \left[ \text{Arg}(1 - \delta V \cdot G_{SS}) + 2\text{Arg}(1 - \delta V \cdot G_{EE}) + 3\text{Arg}(1 - \delta V \cdot G_{TT}) \right] \quad (\text{III.35})$$

Les deux termes  $\beta$  et  $\delta V$  amènent donc une charge déplacée  $\Delta N(E)$  telle que

$$\Delta N(E) = \delta N_1(E) + \delta N_2(E) \quad (\text{III.36})$$

La règle de somme impose que la variation de charge au niveau de Fermi soit juste égale à  $N(E_F^0)$

$$\Delta N(E_F) = - N(E_F) \quad (\text{III.37})$$

Cette condition nous permet de calculer  $\delta V$  en fonction de  $E_F$  et ensuite en reportant dans (III.36), on peut déterminer  $\Delta N(E)$  pour toutes les énergies. On obtient ainsi pour divers niveaux de Fermi les courbes de la figure 28.

Nous n'obtenons pas d'états **liés** dans ce modèle car comme dans le cas de la surface (100) d'un cubique simple on ne pourrait satisfaire à la règle de somme. En bouts de bande,  $\delta V$  est juste inférieur aux valeurs nécessaires pour avoir des états liés, c'est-à-dire environ  $1.5 \times 2 \gamma$ .

Les anomalies dans la courbe de  $\delta V$  en fonction de  $E_F$  (fig.29) sont dues aux singularités de Van Hove de la structure de bande.

Connaissant la charge déplacée, on peut calculer l'énergie de formation d'une lacune dans notre modèle self-consistent.

### III.3.2 Energie de formation sans dérive.

Dans l'approximation de Hartree, si on tient compte des termes de Coulomb comptés deux fois dans les sommes des énergies à un électron, on obtient en remplaçant l'atome de la lacune en surface où on supposera encore son état très proche de son état en volume :

$$E_{FV} = - \int_{-\infty}^{E_F} [N(E) + \Delta N(E)] dE - 6N(E_F) \cdot \delta V - 6 \delta V \cdot \Delta N_1(E_F) / 2 \quad (\text{III.38})$$

où  $\Delta N_1(E_F)$  est la variation de charge sur les atomes voisins de la lacune. Cette variation de charge est calculée comme dans le calcul non self-consistent. On obtient aussi la courbe 2 de la fig.30. Pour comparaison avec le calcul non self-consistent, nous avons également tracé le résultat du calcul non self-consistent.

Le potentiel de self-consistence réduit un peu la variation de charge sur les premiers voisins mais on peut espérer que cette variation de charge reste très supérieure aux variations de charge sur les autres atomes.

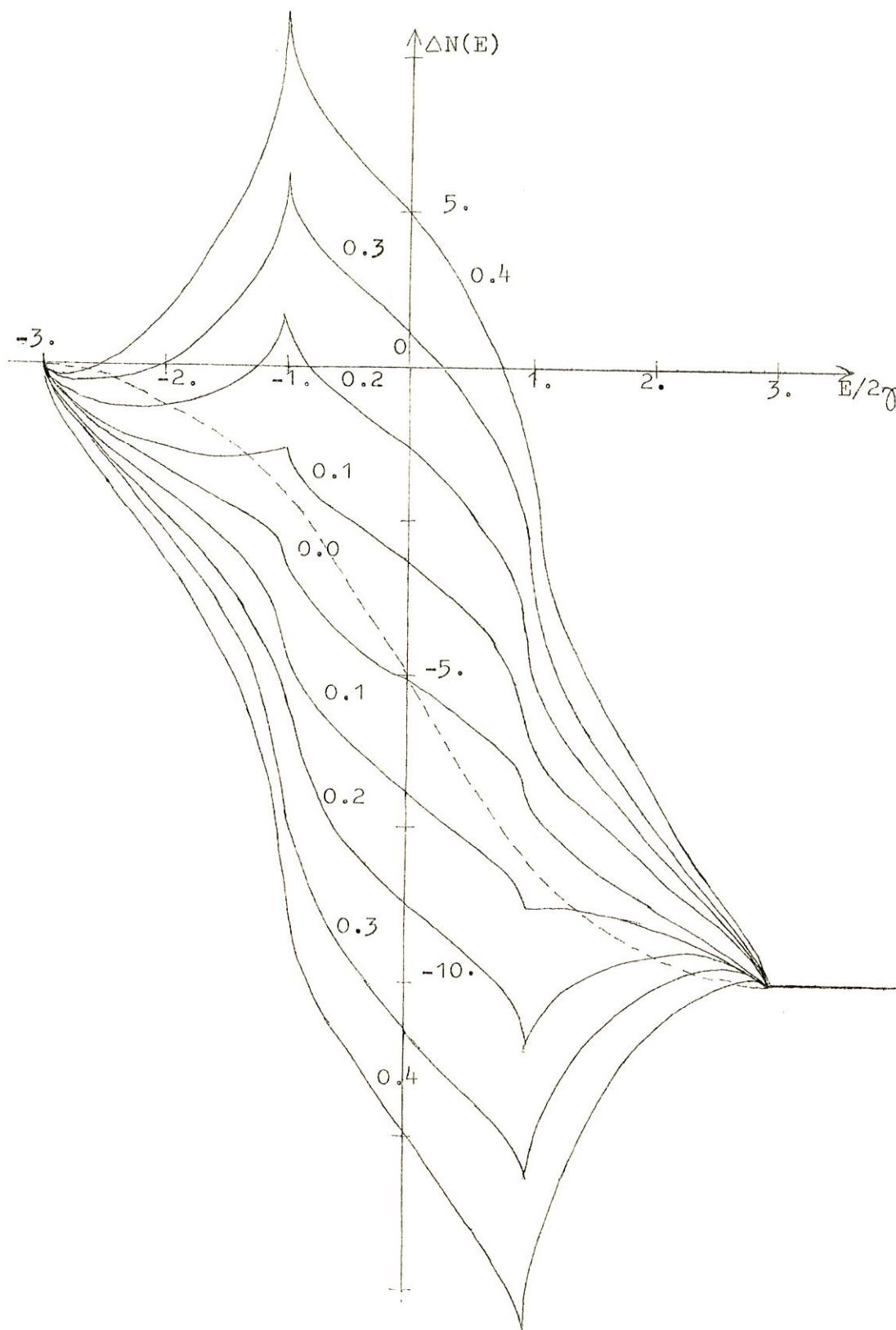


Figure 28 : Variation de la charge totale déplacée par la lacune pour différentes valeurs du potentiel  $\delta V/2\gamma$ .

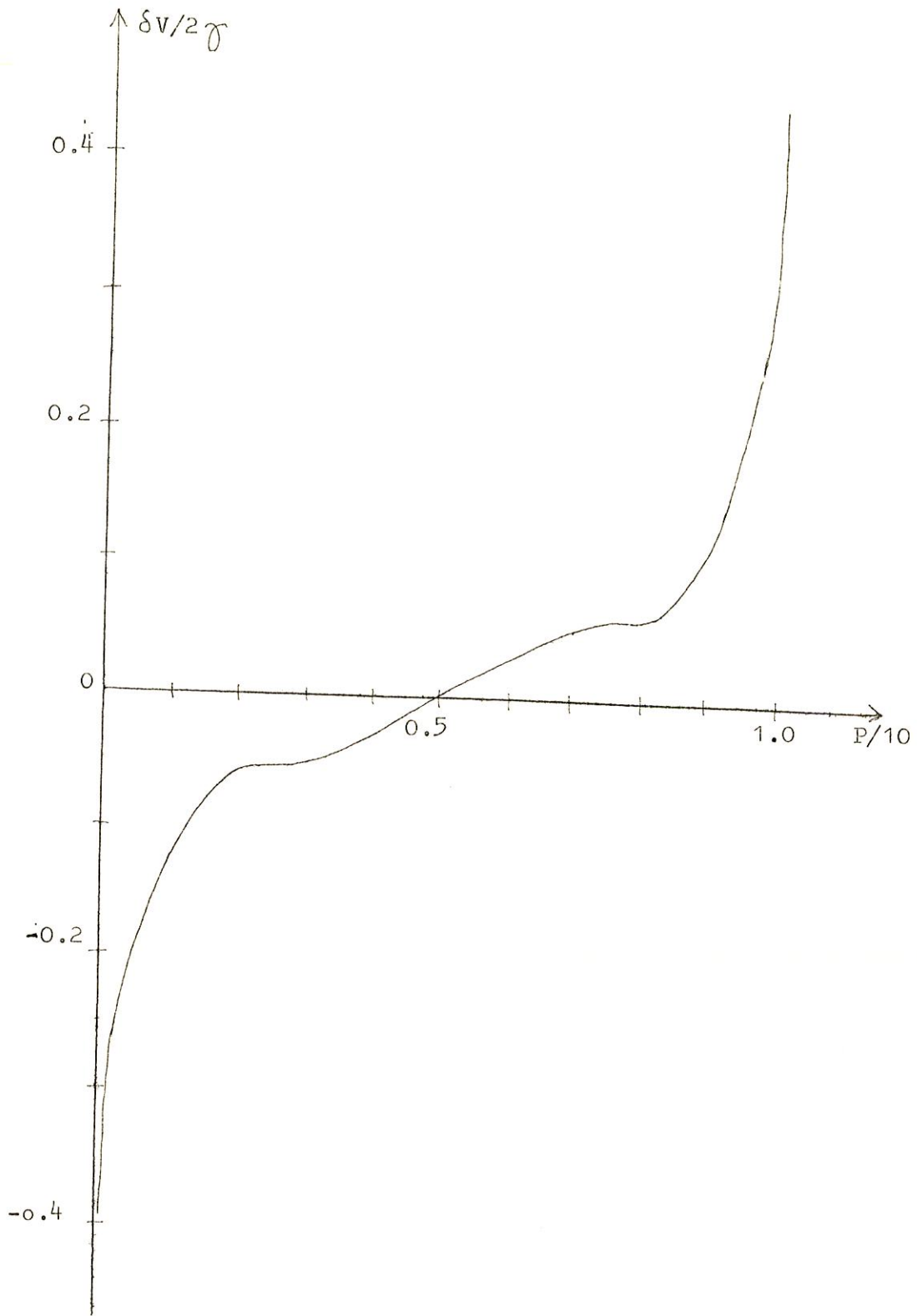


Figure 29 : Variation du potentiel de self-consistence sur un atome voisin de la lacune avec le remplissage de la bande  $p/10$ .

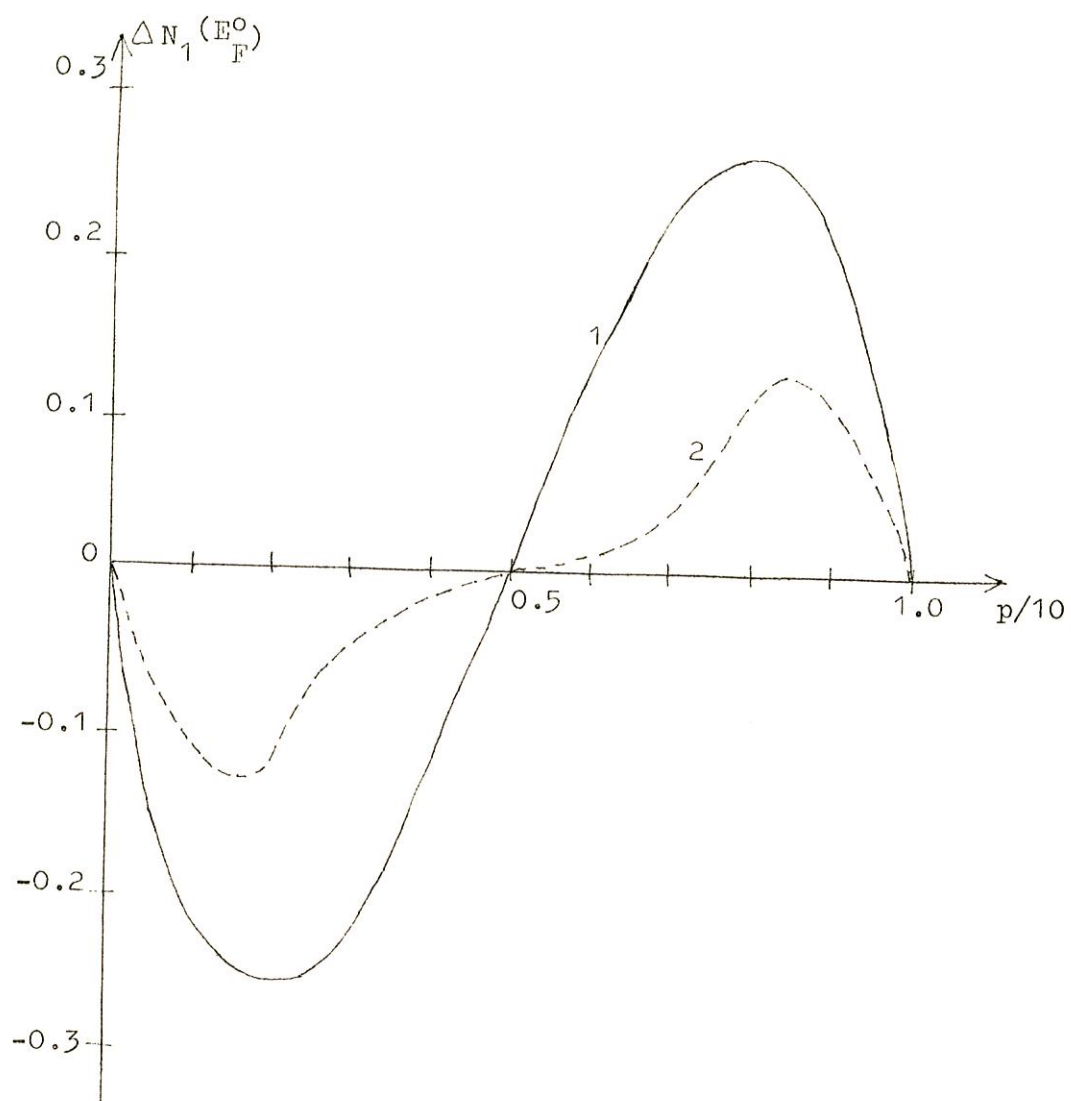


Figure 30 : Variation de charge sur un atome voisin de la lacune:

- 1) Calcul non self-consistent.
- 2) Calcul self-consistent.

Le résultat du calcul de l'énergie de formation est égal à environ 1% au résultat du calcul non self-consistent.

Pour rendre compte des valeurs importantes des énergies de formation pour les métaux de transition de fin de série nous allons maintenant tenir compte de l'intégrale de dérive.

### III.3.3 Energie de formation avec dérive.

Le seul changement dans le calcul précédent est le remplacement de  $\delta V$  par  $\delta V' + \alpha$ . Le potentiel  $\delta V'$  déplace le bon nombre d'états au niveau de Fermi. Il s'en suit que :

$$\delta V = \delta V' + \alpha \quad (\text{III.39})$$

La charge totale déplacée est donc la même, mais les termes d'énergie de Coulomb dans la formule donnant l'énergie de formation deviennent :

$$- 6 N(E_F) \cdot \delta V' - 6 \Delta N_1(E_F) \delta V'/2 \quad (\text{III.40})$$

$$\text{au lieu de } -6 N(E_F) \delta V - 6 \Delta N_1(E_F) \delta V/2 \quad (\text{III.41})$$

L'énergie de formation est donc simplement égale à la valeur obtenue en négligeant  $\alpha$  à laquelle on ajoute la contribution suivante :

$$6 N(E_F) \alpha + 6 \Delta N_1(E_F) \alpha / 2 \quad (\text{III.42})$$

De nouveau, il n'y a pas de différence avec le calcul non self-consistent.

TABLEAU III.I

Comparaison entre la valeur expérimentale de l'énergie de formation et nos résultats :

a) sans dérive

b) avec dérive

p est le nombre d'électrons d du métal.

|          | Fe       | Ni           | W*              | Pt        | Mo             | Nb           |
|----------|----------|--------------|-----------------|-----------|----------------|--------------|
| Exp      | 1.5 [47] | ≈1.4 [47,48] | ≈3.3 [47,48,49] | ≈1.5 [48] | 2** [47,48,49] | ≈1.8 [50,51] |
| a)       | 1.5      | 0.7          | 2.8             | 0.7       | 2.4            | 2.3          |
| N.S.C b) | 3.4      | 3.1          | 4.5             | 4.1       | 3.9            | 3.4          |
| p        | 7.8      | 9.4          | 5               | 9.6       | 5              | 4            |

\* Une valeur de 4.4 eV a été mesurée (réf. 52)

\*\* Les valeurs dans ce cas sont comprises entre 1.5 eV et 2.9 eV. La dernière valeur apparaît comme la plus plausible si l'on compare à W, Pt et Ni.

#### III.4 Comparaison avec les résultats expérimentaux.

Si nous négligeons l'intégrale de dérive, nous obtenons le même ordre de grandeur pour l'énergie de formation que par la méthode des moments<sup>46</sup>. Il est assez difficile de comparer avec les résultats expérimentaux sur l'énergie de formation d'une lacune dans les métaux de transition car ces résultats sont rares et encore sont-ils parfois controversés.

Cependant nous avons comparé dans le tableau III.I nos résultats avec les valeurs expérimentales actuellement disponibles. On remarque



que le calcul où l'on néglige l'intégrale de dérive donne un bon accord en milieu de séries (Mo, W) mais présente un assez grand écart avec les valeurs expérimentales en fin de série (Ni, Pt). On pourrait penser que pour ces derniers, l'énergie de formation pourrait être due à la bande s mais cela est peu pensable vues les valeurs expérimentales qui sont assez élevées (de l'ordre de 1.5 eV).

D'un autre côté, si on tient compte de la dérive, on obtient des énergies de formation de lacune trop importantes.

Il y a différentes possibilités pour expliquer cela :

a) les approximations utilisées : méthode des liaisons fortes, approximation de Hartree, structure de bande non dégénérée d'un cubique simple pour décrire la bande d des métaux de transition. Vus les résultats de l'énergie de cohésion, il ne semble pas que l'influence de ces approximations soit importante. En effet, la méthode des liaisons fortes s'applique très bien aux électrons d des métaux de transition et peut décrire très bien la bande d. L'approximation de Hartree est peut-être la plus sérieuse. On peut simplement espérer que les effets des corrélations s'annulent lorsqu'on fait la différence des énergies des cristaux parfait et perturbé. Si nous prenons 5 orbitales d au lieu de 5 orbitales s indépendantes, elles sont maintenant couplées entre elles dans la structure de bande ; par symétrie, pour traiter le potentiel , on peut encore séparer le problème en cinq parties indépendantes. On peut espérer faire une moyenne de ces 5 contributions dans le calcul de l'énergie de formation comme elle était faite pour l'énergie de cohésion. Le même argument est valable pour l'intégrale de dérive.

b) l'existence d'une relaxation des atomes voisins de la lacune. C'est probablement là la raison primordiale vue la forte entropie de formation d'une lacune<sup>47</sup>. Nous trouverions une énergie de relaxation d'environ 0.9 à 1.5 eV (Réf. 47 p.5)

c) l'énergie gagnée en remplaçant en surface l'atome enlevé pour créer la lacune n'est peut-être pas exactement égale à l'énergie de cohésion, ceci peut d'ailleurs expliquer les différences qui existent entre nos résultats et les résultats expérimentaux. Il serait également intéressant d'évaluer cette énergie pour un atome placé en position intersticielle.

d) l'influence du réseau. Nous avons étudié un cristal cubique simple alors que les métaux de transition cristallisent dans les systèmes cubique centré, cubique à faces centrées ou hexagonal. Nous allons calculer dans le paragraphe suivant l'énergie de formation d'une lacune dans ces deux réseaux cubiques.

Notons cependant que malgré ces approximations notre courbe des énergies de formation en fonction du remplissage de la bande suit assez bien les variations des résultats expérimentaux. Elle tend vers zéro pour une bande d vide, comme on le trouve expérimentalement pour  $N_a$  et K (respectivement 0.4 et 0.6 eV). On a un maximum au centre de la série et la courbe tend vers une valeur appréciable en fin de série pour Pt et Ni.

### III.5 Lacunes dans des cristaux cubique centré et cubique à faces centrées.

Nous allons considérer un même modèle de structure de bande : bande s non dégénérée dans des structures plus réalistes. Nous ferons un calcul non self-consistent puisque l'étude précédente nous a montré que l'on obtenait le même résultat qu'avec un calcul self-consistent.

Après avoir déterminé les paramètres de la structure de bande, nous étudierons dans chaque cas l'énergie de formation d'une lacune.

#### III.5.1 Energie de cohésion des cristaux cubiques

En prenant l'approximation des liaisons fortes dans sa forme la plus stricte, c'est-à-dire limitée aux premiers voisins, les valeurs

propres de l'hamiltonien s'écrivent :

$$E(\underline{k}) = E_0 - 8 \alpha_{c.c.} - 8 \gamma_{c.c.} \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} \quad (\text{III.43})$$

et

$$E(\underline{k}) = E_0 - 12 \alpha_{C.F.C.} - 4 \gamma_{C.F.C.} \left( \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} + \cos \frac{k_z a}{2} \cos \frac{k_x a}{2} \right) \quad (\text{III.44})$$

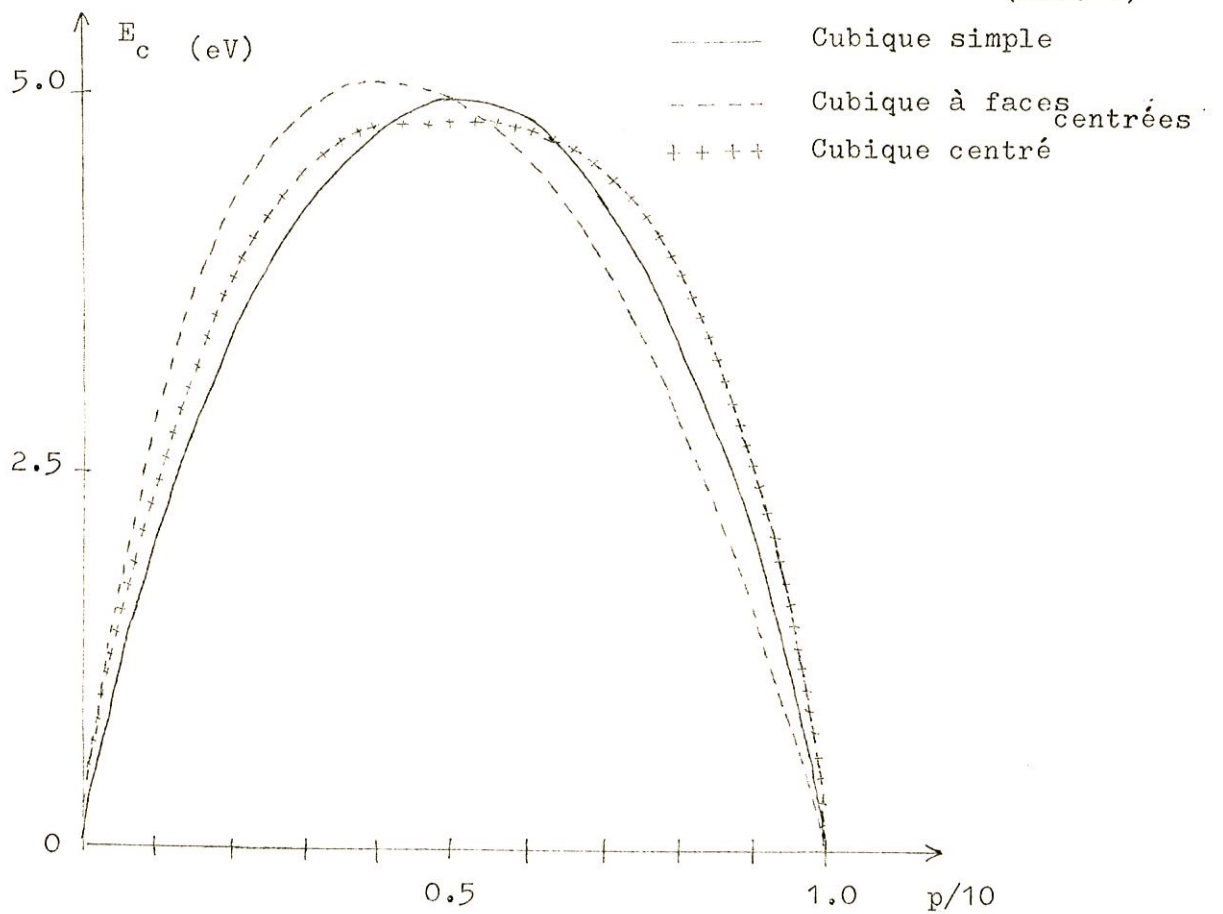


Figure 31 : Energie de cohésion sans dérive suivant les différentes structures cristallines .

|                        |                        | 1ère série | 2ème série | 3ème série |
|------------------------|------------------------|------------|------------|------------|
| cubique simple         | $12\gamma$ C.S. (eV)   | 5          | 6          | 7          |
|                        | $6\alpha$ C.S. (eV)    | 0.25       | 0.30       | 0.35       |
| cubique centré         | $16\delta$ C.C. (eV)   | 6.25       | 7.5        | 8.75       |
|                        | $8\alpha$ C.C. (eV)    | 0.25       | 0.30       | 0.35       |
| cubique faces centrées | $16\gamma$ C.F.C.      | 5          | 6          | 7          |
|                        | $12\alpha$ C.F.C. (eV) | 0.25       | 0.30       | 0.35       |

TABLEAU III.II

Paramètres de structure, de bande

respectivement pour un cristal cubique centré et cubique à faces centrées. Comme au chapitre I on en déduit les énergies de cohésion sans dérive (fig. 31) pour les éléments de la seconde série de transition avec les paramètres de structure de bande, donnés, dans le tableau (III.II). On voit que les courbes sont très voisines et dépendent assez peu de la structure cristalline, il en serait de même si on tenait compte de l'intégrale de dérive.

Ce calcul nous a permis de déterminer les paramètres de la structure de bande que nous allons utiliser pour calculer l'énergie de formation d'une lacune dans un cubique centré et cubique à faces centrées.

### III.5.2 Energie de formation d'une lacune

Nous n'étudierons qu'un modèle non self-consistent puisque les résultats étaient assez peu différents du calcul self-consistent pour un cristal cubique simple. Il suffit d'autre part de connaître les éléments de matrice de la fonction de Green prise entre fonctions atomiques centrées sur le site de la lacune soit  $G_{oo}^o$ .

On en déduit la charge totale déplacée  $\delta N_1(E)$  représentée sur les figures 32 et 33:

$$\delta N_1(E) = \frac{10}{\pi} \text{Arg } G_{oo}^o \quad (\text{III.45})$$

et les énergies de formation

$$E_{FV} = - \int_{E_F^o}^{E_F^o} \left[ \delta N_1(E) + N(E) \right] dE \quad (\text{III.46})$$

si l'on néglige l'intégrale de dérive. Si l'on en tient compte, avec un raisonnement identique à celui fait dans le cas d'un cubique simple, on obtiendrait un terme sensiblement égal à  $8 \propto N(E_F^o)$  et  $12 \propto N(E_F^o)$  respectivement pour un cubique centré et cubique à faces centrées. On obtient ainsi les courbes de la fig.34. Comme pour l'énergie de cohésion, la différence entre les trois structures est peu importante et justifie notre calcul à partir d'une structure cubique simple vues les imprécisions des valeurs expérimentales.

Une amélioration possible de ce calcul serait de tenir compte des intégrales de recouvrement entre seconds voisins pour le cristal cubique centré car la distance lacune-second. voisin. est juste un peu inférieure à celle lacune-premiers voisins (le rapport est égal à  $\sqrt{3}/2$ ). Cette intégrale est moins importante pour les autres structures où le rapport des distances est le même et égal à  $\sqrt{2}$ .

On remarque sur les figures 32 et 33 que notre calcul est self-consistent pour  $E_F = -3, -0.6, 0, +0.6, +3$  (en unités  $\frac{8\gamma}{3}$ ) soit

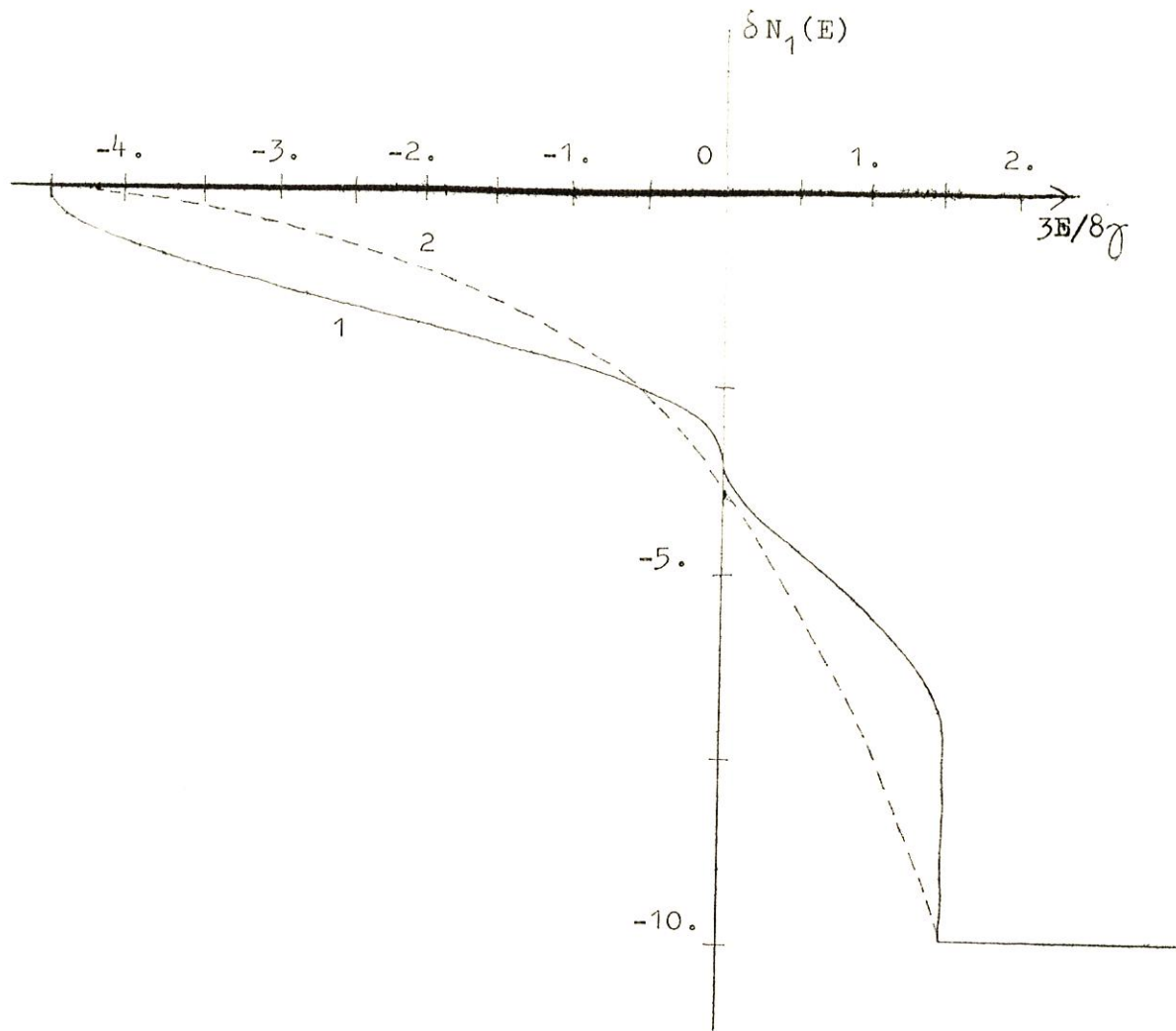


Figure 32 : Charge totale déplacée par une lacune dans un cristal cubique à faces centrées:

- 1)  $\delta N_1(E)$ .
- 2)  $-N(E)$ .

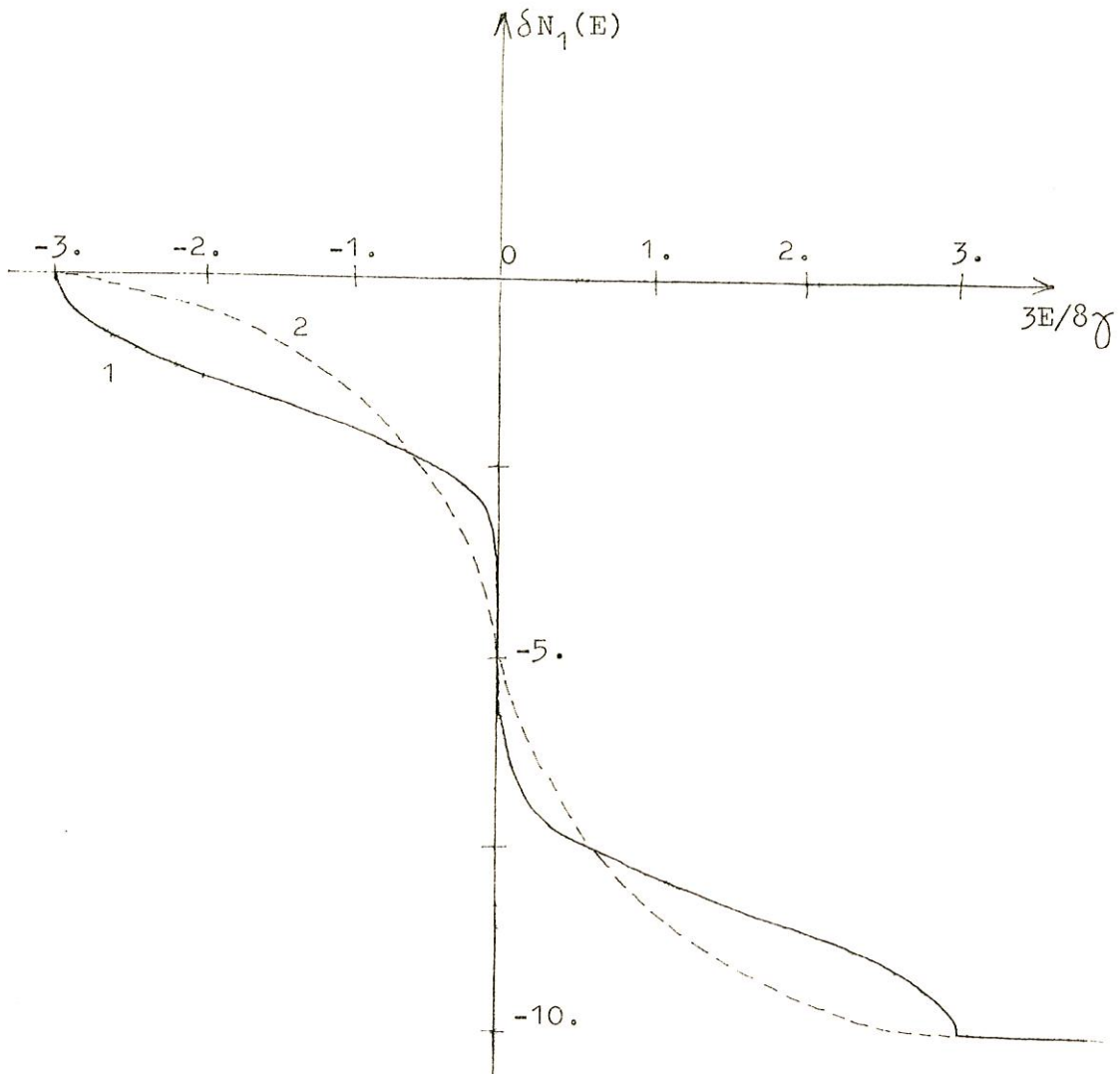


Figure 33 : Charge totale déplacée par une lacune dans un cristal cubique centré:

- 1)  $\Delta N_1(E)$ .
- 2)  $-N(E)$ .

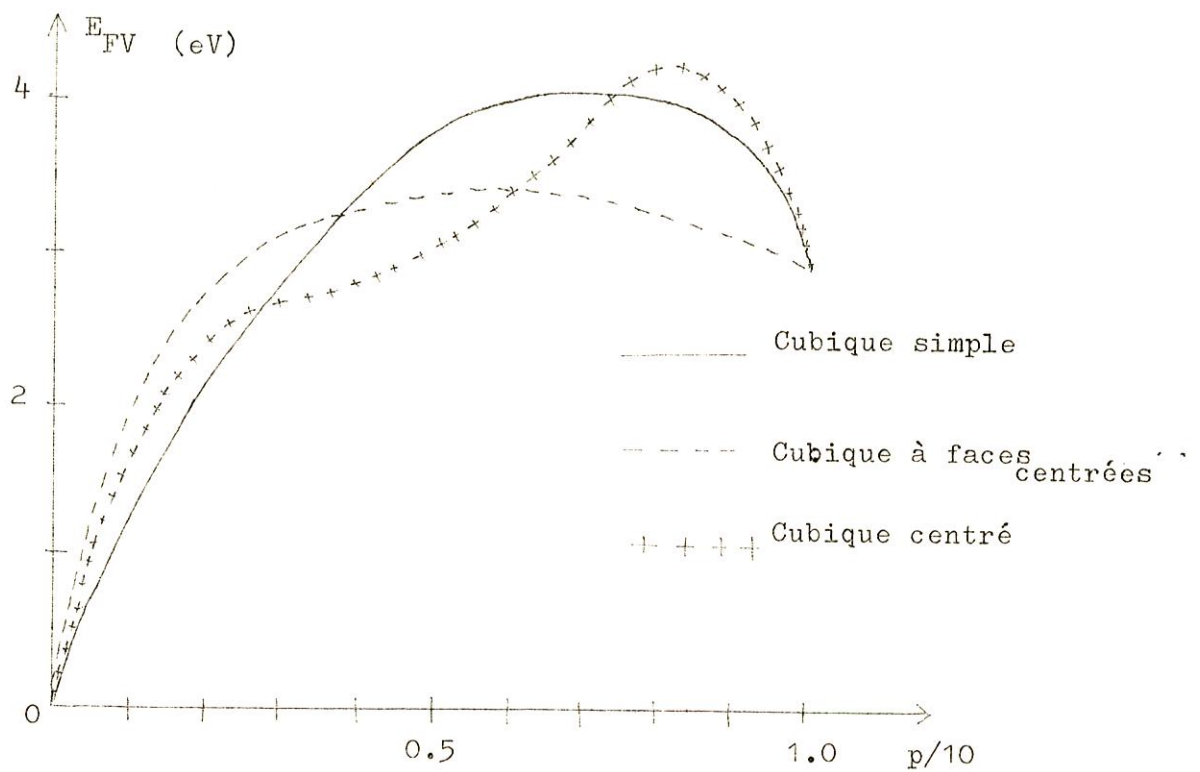


Figure 34 : Energie de formation d'une lacune en fonction du remplissage de la bande  $p/10$  suivant la structure cristalline.

respectivement  $N(E_F) = 0, 2.35, 5.00, 7.65$  et  $10$  pour un cristal cubique centré et pour  $E_F = 0, -0.6, + 1.5$  ( $x = \frac{8}{3}$ ) soit  $N(E_F) = 0, 2.55$  et  $10$  pour un cristal cubique à faces centrées.



### III.6 Lacune en surface

Connaissant les fonctions de Green d'un cristal avec surface, il nous est possible de faire le calcul de l'énergie de formation d'une lacune en surface. Nous ne traiterons que le cas non self-consistent tant pour la surface que pour la lacune. On a (Appendice B.):

$$G_{000} = G_{000}^0 - G_{200}^0 \quad (\text{III.47})$$

pour un atome situé dans le plan de surface.

La charge totale déplacée  $\delta N_1(E)$  vaut ici :

$$\delta N_1(E) = + \frac{10}{\pi} \text{Arg } G_{000} = \frac{10}{\pi} \text{Arg } (G_{000}^0 - G_{200}^0) \quad (\text{III.48})$$

ce qui donne la courbe de la fig. 35. La différence entre  $\delta N_1(E)$  et  $-N(E)$  est plus faible que dans le cas de la lacune en volume, ceci nous donne une énergie de formation plus faible puisque dans ce cas non self-consistent (Fig. 36) :

$$E_{FV} = - \int_{E_F^0} ( \delta N_1(E) + N(E) ) dE \quad (\text{III.49})$$

Le rapport entre les énergies de formation d'une lacune en volume et en surface est de  $4/5$  valeur assez voisine de  $5/6$  correspondant à un modèle de liaisons coupées.

Si on reprend le même calcul pour une lacune située un plan sous la surface, on trouve à 1. ou 2 % près l'énergie de formation d'une lacune en volume. L'effet de la surface ne se fait donc plus sentir sur l'énergie de formation d'une lacune si elle se trouve un plan sous la surface.

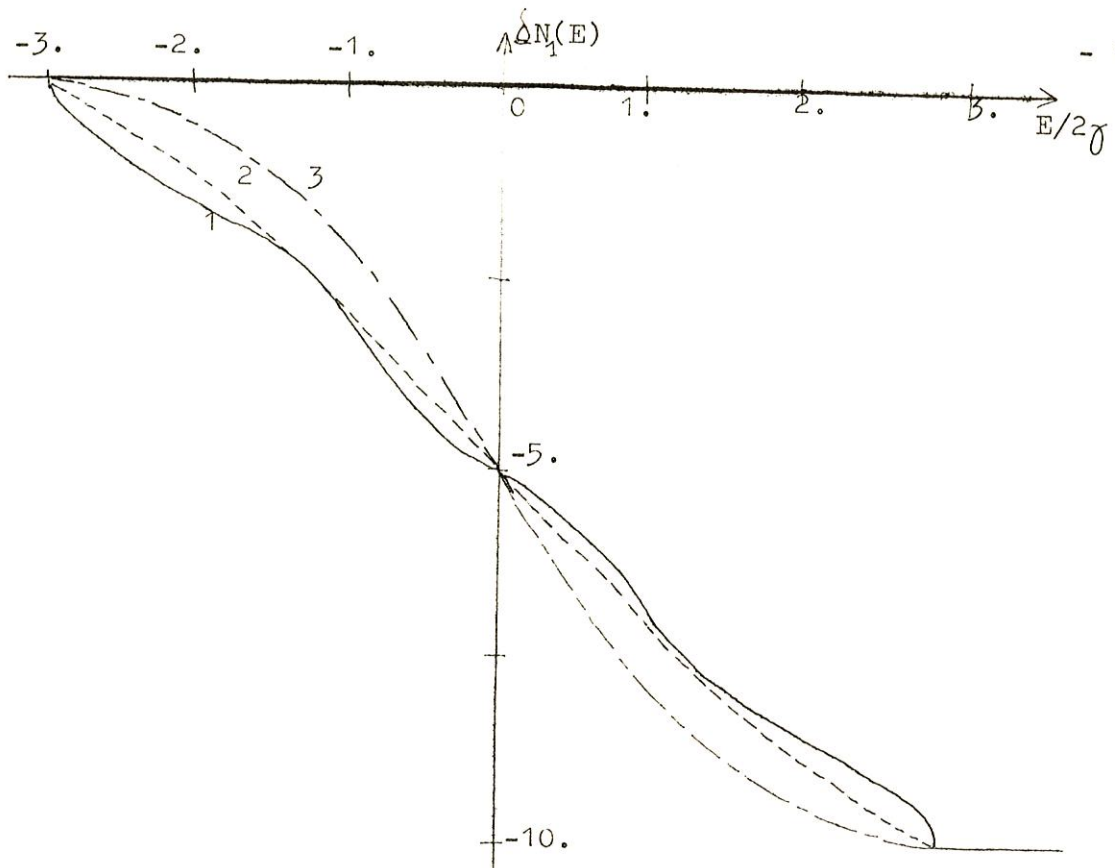


Figure 35 : Charge totale déplacée par une lacune: 1) en surface. 2) en volume. 3)  $-N(E)$ .

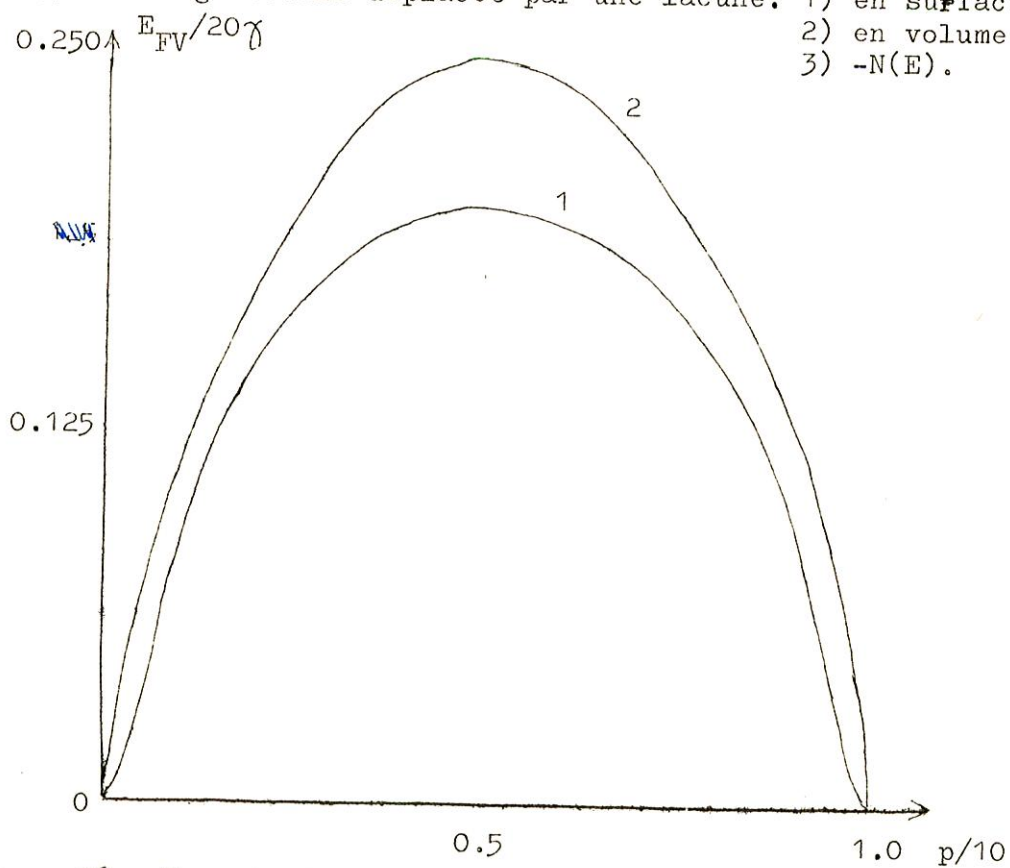


Figure 36 : Energie de formation d'une lacune: 1) en surface. 2) en volume.

## II.7 Discussion des résultats.

Il semble que si l'on désire uniquement calculer l'énergie de formation d'une lacune, il ne soit pas nécessaire de faire un calcul self-consistent. En effet, les différences trouvées entre les résultats des deux calculs sont très faibles (moins de 1%). Ceci peut s'expliquer assez facilement si on néglige le terme de dérive: l'allure de la courbe des énergies de formation d'une lacune est sensiblement parabolique comme pour l'énergie de cohésion et la tension superficielle. Trois points calculés dans le modèle self-consistent ne donnent lieu à aucune variation de charge donc pour ces points le calcul est self-consistent. Si on fait passer une courbe parabolique par ces trois points, on ne peut guère avoir de grandes différences entre les différentes courbes. On retrouve à peu près la même situation pour un cristal cubique centré ou cubique à faces centrées. Cependant elle est un peu plus défavorable pour ce dernier cas car la self-consistence dans notre modèle étant assurée pour  $N(E_F) = 0, 2.55$  et  $10$ , on peut obtenir des différences sensibles sur les énergies de formation entre un calcul self-consistent ou non pour  $N(E_F)$  voisins de 7 à 8 électrons d par atome.

La self-consistence est plus importante si l'on veut connaître les oscillations de charge autour de la lacune car elle semble réduire les variations de charge sur les atomes premiers voisins où l'on a supposé que le potentiel de self-consistence était localisé.

Un autre résultat de nos calculs est le peu d'influence de la structure cristalline sur l'énergie de formation d'une lacune.

Pour les trois structures cubiques, on obtient des énergies de cohésion très voisines et il est difficile de conclure laquelle sera la structure la plus stable. D'autre part, les énergies de formation de lacune dans les trois structures cubiques sont très voisines et si l'on considère les résultats expérimentaux il est difficile de dire si un de

nos résultats est meilleur que l'autre.

Si l'on ajoute ensuite la dérive, ceci ne change pas les résultats puisque l'on ajoute pour un même nombre d'électrons d exactement la même quantité aux trois valeurs trouvées.

## CONCLUSION

---

Nous avons tenté de décrire une méthode self-consistante d'étude de la structure électronique des défauts dans les métaux de transition. Nous avons été amenés à faire un certain nombre d'approximations:

- on néglige les effets dus à la bande s.
- on traite la bande d par une méthode de liaisons fortes limitée aux premiers voisins en ne considérant qu'une seule orbitale par atome.
- on considère une structure cubique simple pour tous les métaux de transition.
- on néglige les phénomènes de relaxation au voisinage des défauts.

Dans un premier chapitre, on ajuste les paramètres de la structure de bande (intégrales de résonance et de dérive) à l'énergie de cohésion du métal considéré. On montre alors que l'approximation d'une structure cubique simple permet de rendre compte de la variation de l'énergie de cohésion avec le remplissage de la bande d et on montre l'importance du terme de dérive dans l'énergie de cohésion des éléments de fin de série.

On étudie ensuite l'influence d'une surface (100) sur la structure électronique précédemment écrite. On utilise une méthode des fonctions de Green self-consistante dans la mesure où le potentiel de self-consistance créé par la surface ne s'étend que dans le plan de surface. On rend compte alors de la tension superficielle des métaux des trois séries de transition; l'accord obtenu avec l'expérience est raisonnable compte tenu des approximations faites. On montre par ailleurs que l'entropie électronique de surface, bien que toujours faible, fournit la

majeure part à la variation de l'entropie avec la température.

Dans le second chapitre, on décrit l'adsorption des éléments de troisième série de transition sur une face (100) du tungstène. On considère l'adsorption en position cubique simple que l'on traite de façon self-consistante.

On montre qu'il est raisonnable de penser que le réarrangement de la densité électronique sur l'atome adsorbé et ses premiers voisins entraîne un écran total de l'excès de charge placé en surface. Nous obtenons une bonne variation de l'énergie de liaison en fonction du numéro atomique de l'atome adsorbé, mais nous montrons qu'il est nécessaire de considérer un modèle avec quatre liaisons (adsorption en position cubique centrée) pour avoir le bon ordre de grandeur de l'énergie de liaison.

Dans la dernière partie, on considère l'énergie de formation d'une lacune en surface et en volume. Ici encore l'allure des courbes d'énergie en fonction du remplissage de la bande  $d$  est correcte, la comparaison avec les quelques valeurs expérimentales disponibles montre que l'énergie est surestimée, ce qui est cohérent avec le fait de négliger la relaxation.

Le modèle simple utilisé a permis :

- d'interpréter facilement les phénomènes suivants :  
tension superficielle, énergie d'adsorption et énergie de formation d'une lacune dans le cas des métaux de transition.
- d'obtenir un traitement self-consistant des défauts et il a mis en évidence l'importance de cette self-consistance dans l'étude de l'adsorption.

Tant que l'on considère des défauts simples (adatoms, lacunes, adlacunes, impuretés) la méthode des fonctions de Green que nous avons utilisée offre des difficultés comparables à celles rencontrées dans la méthode des moments. On peut noter que la méthode des fonctions de Green

permet de traiter facilement le problème de façon self-consistante. Par contre, lorsqu'on veut étudier des défauts plus complexes, la méthode des moments semble alors préférable.

L'étape suivante dans l'étude de la structure électronique des défauts devrait être un prolongement de ce travail mais en utilisant une description plus réaliste des surfaces pour le phénomène de l'adsorption des métaux de transition.

On pourrait aussi envisager l'étude d'interaction de défauts en surface ou en volume mais il semble qu'il serait alors important d'envisager les relaxations et les réarrangements atomiques autour des défauts créés.

Une telle amélioration de l'étude théorique nécessiterait une augmentation du nombre des résultats expérimentaux qui sont encore actuellement très partiels ou controversés.

A P P E N D I C E A

FONCTIONS DE GREEN DU CRISTAL PARFAIT

A.1 Fonctions de Green du cristal parfait dans la base des fonctions de Wannier :  $G_{lm}^{\circ}$

Dans la base des fonctions de Wannier centrées sur des plans parallèles à la surface (100) :

$$|R_z, r, k_*\rangle = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{k_z} e^{-i k_z R_z} |k\rangle \quad (A.1)$$

on obtient :

$$G_{lm}^{\circ} = G_{\frac{R_z}{a} \frac{R'_z}{a}}^{\circ} = \langle R_z, r, k_* | \frac{1}{E - H_0 + i\eta} | R'_z, r, k_* \rangle \quad (A.2)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{k_z} \frac{e^{i k_z (R_z - R'_z)}}{E - E(k) + i\eta}$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{k_z} \frac{e^{i k_z a (1-m)}}{E - [E_0 - 6\alpha - 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a)] + 2\gamma \cos k_z a + i\eta} \quad (A.4)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{k_z} \frac{e^{i k_z a (1-m)}}{E - \delta + 2\gamma \cos k_z a + i\eta} \quad (A.5)$$

où l'on a posé :

$$\delta = E_0 - 6\alpha - 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a) \quad (A.6)$$



$$G_{lm}^{\circ} = \frac{1}{N} \left( \frac{N r_a}{2\pi} \right) \int_{-\pi/a}^{+\pi/a} \frac{e^{i k_z a (1-m)}}{E - \delta + 2\gamma \cos k_z a + i\eta} d k_z \quad (\text{A.7})$$

En faisant le changement de variable

$$u = k_z a \quad (\text{A.8})$$

$$G_{lm}^{\circ} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{e^{i u (1-m)}}{E - \delta + 2\gamma \cos u + i\eta} du \quad (\text{A.9})$$

On peut calculer cette intégrale dans le plan complexe par la méthode des résidus et on obtient :

- pour  $E \ll \delta - 2\gamma$  en posant  $E - \delta = -2\gamma \operatorname{ch} \varphi$

$$G_{lm}^{\circ} = \frac{-1}{2\gamma} \frac{e^{-\varphi |1-m|}}{\operatorname{sh} \varphi} \quad (\text{A.10})$$

- pour  $\delta - 2\gamma \ll E \ll \delta + 2\gamma$  en posant  $E - \delta = -2\gamma \cos \varphi$

$$G_{lm}^{\circ} = \frac{1}{2\gamma i} \frac{e^{i \varphi |1-m|}}{\sin \varphi} \quad (\text{A.11})$$

- pour  $\delta + 2\gamma \ll E$  en posant  $E - \delta = 2\gamma \operatorname{ch} \varphi$

$$G_{lm}^{\circ} = \frac{(-1)^{|1-m|+1}}{2\gamma} \frac{e^{-\varphi |1-m|}}{\operatorname{sh} \varphi} \quad (\text{A.11})$$

On peut regrouper ces trois formules en une seule :

$$G_{lm}^{\circ} = \frac{1}{\gamma} \frac{t^{|l-m|+1}}{t^2 - 1} \quad (\text{A.12})$$

En posant respectivement :

$$t = e^{-\varphi}$$

$$t = e^{i\varphi}$$

$$t = -e^{-\varphi}$$

suivant les trois intervalles d'énergie définis plus haut.

A.2 Fonctions de Green du cristal parfait dans la base des fonctions atomiques :  $G_{lmn}^{\circ}$

Nous allons calculer ici :

$$G_{ij}^{\circ} = \langle \varphi(\vec{r}-\vec{R}_i) | \frac{1}{E-H_0 + i\eta} | \varphi(\vec{r}-\vec{R}_j) \rangle \quad (\text{A.14})$$

avec

$$\vec{R}_i - \vec{R}_j = (la, ma, na) \quad (\text{A.15})$$

On peut écrire :

$$G_{lmn}^{\circ} = \left(\frac{a}{2\pi}\right)^3 \iiint_{\text{Z.B.}} \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)}}{E - E(\vec{k}) + i\eta} d_3 k \quad (\text{A.16})$$

où la sommation est étendue à la zone de Brillouin d'un cristal cubique simple.

Nous avons utilisé deux méthodes pour calculer numériquement ces intégrales.

Dans la première<sup>58</sup>, on montre que l'on peut écrire :

$$G_{lmn}^{\circ} = i^{l+m+n+1} \int_0^{\infty} e^{-iEt} J_l(t) J_m(t) J_n(t) dt \quad (\text{A.17})$$

où  $J_l(t)$  est la fonction de Bessel d'ordre entier  $l$ .

Le calcul numérique de cette transformée de Fourier est assez long car la convergence à l'infini est très lente.

Nous avons en général préféré une méthode que nous avons déjà utilisée dans un calcul de susceptibilité dynamique du nickel<sup>55-56</sup> ou de fonctions de Green<sup>54</sup>.

Puisque :

$$E(\underline{k}) = E(-\underline{k}) \quad (\text{A.18})$$

On peut écrire :

$$G_{lmn}^{\circ} = \left(\frac{a}{2\pi}\right)^3 \iiint_{\text{Z.B.}} \frac{\cos lk_x a \cos mk_y a \cos nk_z a}{E - E(\underline{k}) + i\eta} d_3 k \quad (\text{A.19})$$

Nous calculerons tout d'abord la partie imaginaire de cette intégrale soit :

$$\text{Im } G_{lmn}^{\circ} = -\left(\frac{a}{2\pi}\right)^3 \pi \iiint_{\text{Z.B.}} \cos lk_x a \cos mk_y a \cos nk_z a \delta(E - E(\underline{k})) d_3 k \quad (\text{A.20})$$

ou plutôt

$$E_i \int^{E_{i+1}} \text{Im } G_{lmn}^{\circ} dE = - \left( \frac{a}{2\pi} \right)^3 \pi \iiint_D \cos lk_x a \cos mk_y a \cos nk_z a d^3 k \quad (\text{A.21})$$

si le domaine D d'intégration est défini par :

$$E_i \ll E(k) \ll E_{i+1} \quad (\text{A.22})$$

et les intervalles  $[E_i, E_{i+1}]$  couvrent tout l'intervalle d'énergie où  $\text{Im } G_{lmn}^{\circ}$  est différent de zéro. Il est facile par dérivation d'obtenir  $\text{Im } G_{lmn}^{\circ}$  à partir des valeurs calculées. D'autre part, la partie réelle est reliée à la partie imaginaire par une transformée de Hilbert :

$$\text{Re } G_{lmn}^{\circ} = \frac{1}{\pi} \oint \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{Im } G_{lmn}^{\circ}}{E - E'} dE' \quad (\text{A.23})$$

où  $\oint$  désigne la partie principale de l'intégrale.

On suppose l'intégrand de (A.21) constant dans un cube de côté  $\frac{2\pi}{La}$

(L entier, positif) :

$$E_i \int^{E_{i+1}} \text{Im } G_{lmn}^{\circ} dE = - \left( \frac{a}{2\pi} \right)^3 \pi \sum_{\substack{k \\ \text{tel que} \\ E_i \ll E(k) \ll E_{i+1}}} \cos lk_x a \cos mk_y a \cos nk_z a \left( \frac{2\pi}{La} \right)^3 \quad (\text{A.24})$$

$$= - \frac{\pi}{L^3} \sum_{\substack{k \\ \text{tel que} \\ E_i \ll E(k) \ll E_{i+1}}} \cos lk_x a \cos mk_y a \cos nk_z a \quad (\text{A.25})$$

que nous écrirons

$$= - \frac{\pi}{L^3} \sum_{\underline{k} \in \text{z.B.R.}} f(\underline{k}) \quad (\text{A.26})$$

$$= - \frac{\pi}{L^3} \sum_{\underline{k} \in \text{z.B.R.}} \sum_{\tilde{g}_{\underline{k}}} f(\tilde{g}_{\underline{k}} \underline{k}) \quad (\text{A.27})$$

La sommation est ici étendue à 1/48 de la zone de Brillouin (zone de Brillouin Réduite) avec la condition :

$$E_i \leq E(\underline{k}) \leq E_{i+1} \quad (\text{A.28})$$

et  $\tilde{g}_{\underline{k}}$  représente les opérations du groupe de  $\underline{k}$  engendrant les vecteurs de l'étoile de  $\underline{k}$ .

En général :

$$f(\tilde{g}_{\underline{k}} \underline{k}) \neq f(\underline{k}) \quad (\text{A.29})$$

mais on peut trouver à partir de  $f$  une fonction  $h_{\underline{k}}$  telle que

$$h(\tilde{g}_{\underline{k}} \underline{k}) = h(\underline{k}) \quad (\text{A.30})$$

Il suffit de prendre pour les fonctions  $f$  que nous rencontrons

$$h(\underline{k}) = \frac{1}{3} [f(\underline{k}) + f(P\underline{k}) + f(P^2\underline{k})] \quad (\text{A.31})$$

où  $P$  représente l'opérateur de permutation des composantes de  $\underline{k}$ . Ainsi si

$$\begin{aligned} \underline{k} &= (k_x, k_y, k_z) \\ P\underline{k} &= (k_y, k_z, k_x) \\ \text{et } P^2\underline{k} &= (k_z, k_x, k_y) \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

On aura ainsi :

$$\sum_{\tilde{\mathbf{k}}} h(\tilde{\mathbf{g}}_{\tilde{\mathbf{k}}} \tilde{\mathbf{k}}) = 3 \sum_{\hat{\mathbf{k}}} f(\tilde{\mathbf{g}}_{\hat{\mathbf{k}}} \hat{\mathbf{k}}) = D(\tilde{\mathbf{k}}) h(\tilde{\mathbf{k}}) \quad (\text{A.33})$$

puisque l'on a la relation (A.2) et en appelant  $D(\tilde{\mathbf{k}})$  la dimension du groupe de  $\tilde{\mathbf{k}}$ .

On reporte dans (A.25) :

$$E_i \int^{E_{i+1}} \text{Im } G_{lmn}^{\circ} dE = - \frac{\pi}{L^3} \sum_{\substack{\tilde{\mathbf{k}} \in \text{Z.B.R.} \\ \text{tel que} \\ E_i < E(\tilde{\mathbf{k}}) < E_{i+1}}} D(\tilde{\mathbf{k}}) h(\tilde{\mathbf{k}}) \quad (\text{A.34})$$

Cette transformation réduit le nombre de termes de la sommation si l'on connaît  $D(\tilde{\mathbf{k}})$ . Le temps nécessité par le calcul numérique est ainsi réduit considérablement. Nous pouvons ainsi augmenter le nombre de points d'intégration : nous avons pris  $L = 120$ , ce qui donne 1.728.000 points dans la zone de Brillouin. La précision ainsi obtenue est suffisante, elle est de l'ordre de celle obtenue par la première méthode mais nécessite un temps de calcul environ 30 fois plus faible.

Ce calcul peut s'appliquer aux autres structures cubiques, la seule différence étant le domaine d'intégration et  $D(\tilde{\mathbf{k}})$  en limite de zone.

Nous donnons à titre d'exemple les résultats obtenus pour les fonctions  $G_{ooo}^{\circ}$  pour les trois structures cubiques (fig.37 à 39). On retrouve pour les structures cubique simple et cubique centré les courbes bien connues des densités d'états d'une bande non dégénérée du cristal parfait (égales à un facteur - près à la partie imaginaire de  $G_{ooo}^{\circ}$ ).

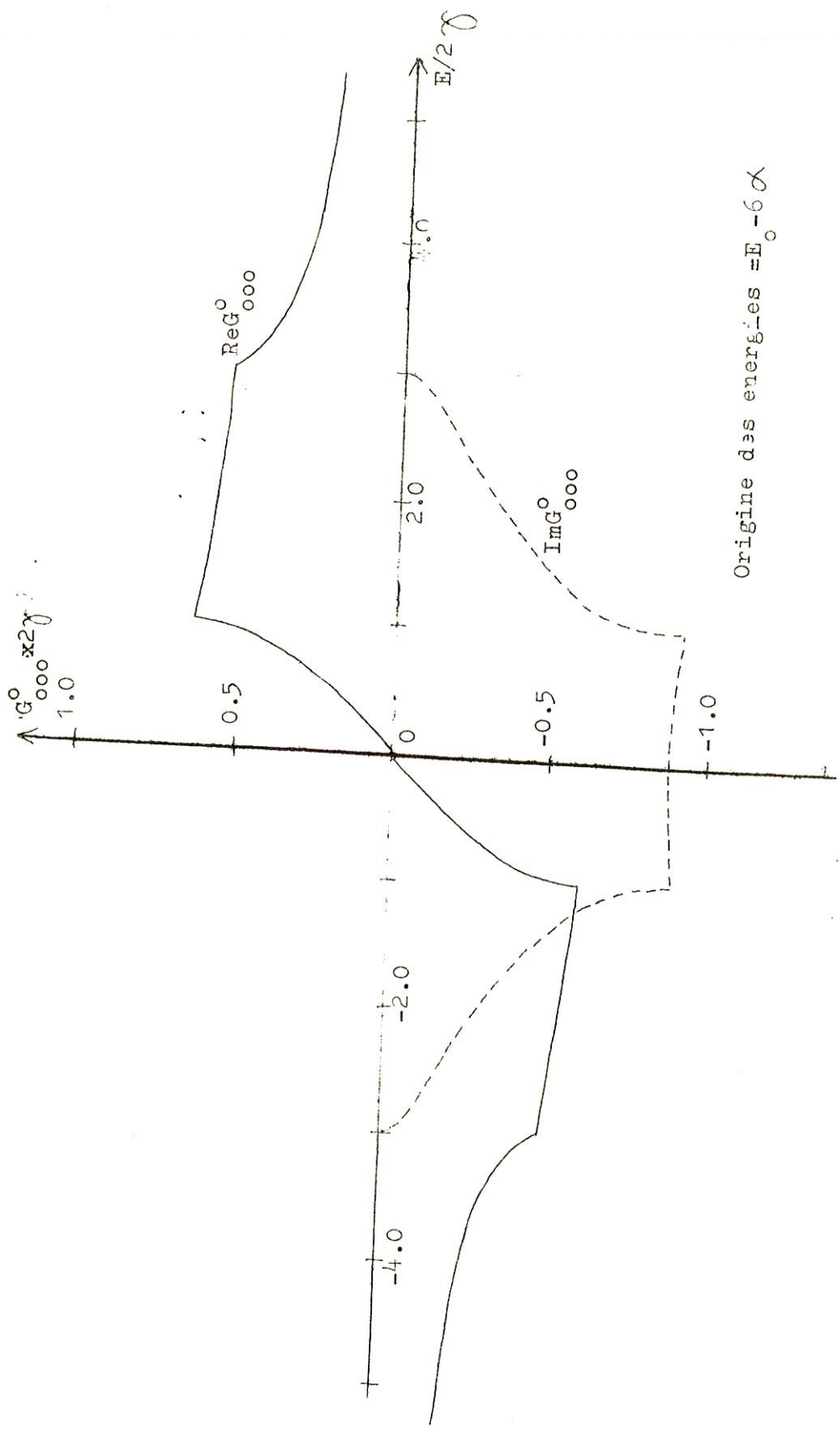


Figure 37 : Fonction de Green  $G_{000}^0$  d'un cubique simple.

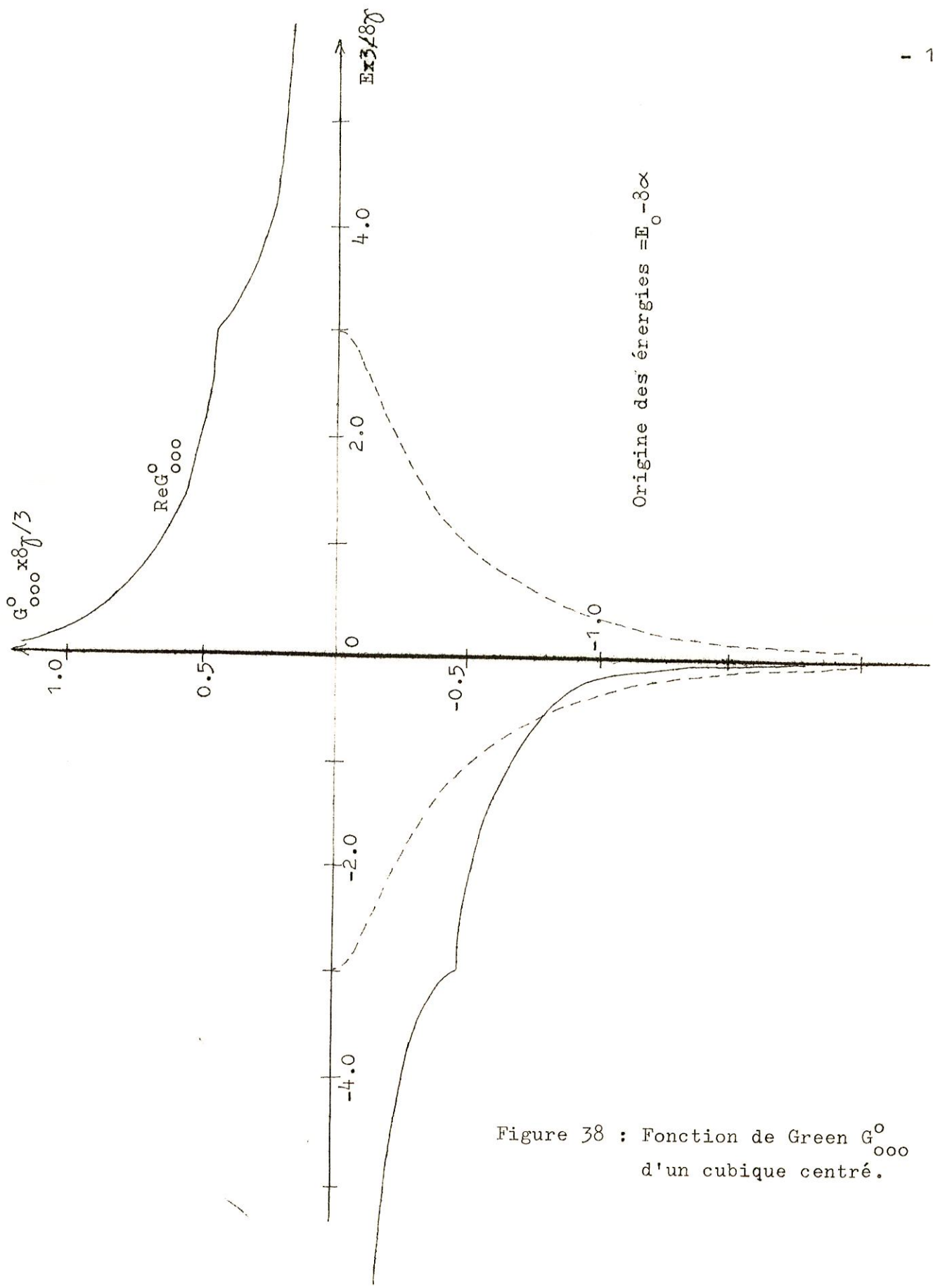
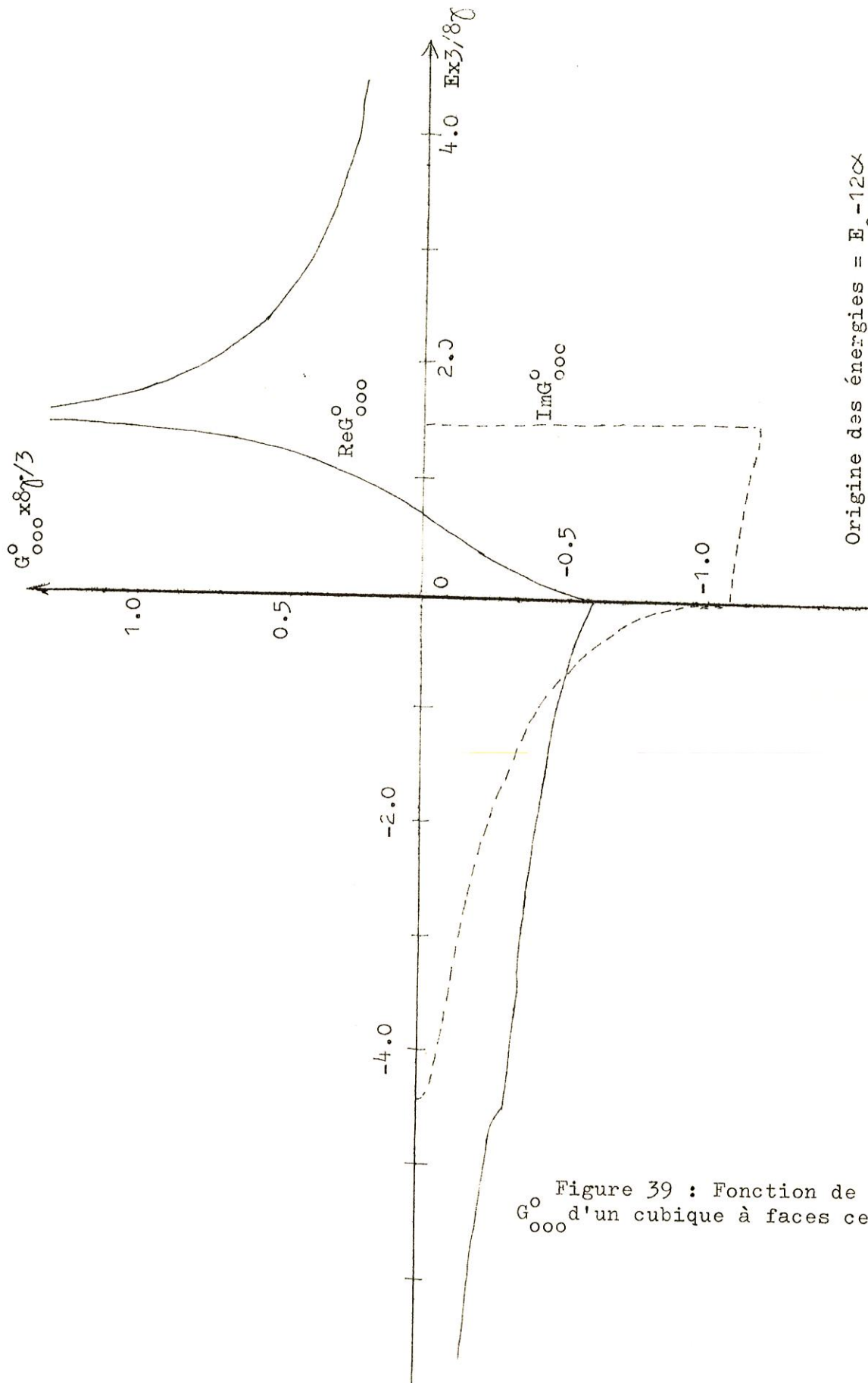


Figure 38 : Fonction de Green  $G_{ooo}^0$   
d'un cubique centré.





Origine des énergies =  $E_0 - 12\alpha$

Figure 39 : Fonction de Green  $G_{ooo}^0$  d'un cubique à faces centrées.

Chaque courbe présente des singularités de Van Hove propres à chaque structure.

- cubique simple en  $E = \pm 2\gamma$
- cubique centré en  $E = 0$ . La densité d'états tend d'ailleurs vers l'infini en ce point
- cubique faces centrées en  $E = 0$  et en haut de bande où la densité d'états tend vers une constante, ce qui est caractéristique de surfaces d'énergie constante cylindriques<sup>57</sup>.

A P P E N D I C E B

FONCTIONS DE GREEN DU CRISTAL COUPE

B.I. Fonctions de Green du cristal coupé dans la base des fonctions de Wannier :  $G_{lm}$

A partir de la relation :

$$G = G_0 + G_0 V G \tag{B.1}$$

puisque l'on connaît les matrices représentant V et  $G_0$  dans la base des fonctions de Wannier, on peut obtenir la matrice représentant G dans la même base :

$$G = \frac{G_0}{I - V G_0} \tag{B.2}$$

En posant :

$$\Delta = \delta V + \alpha \tag{B.3}$$

on obtient

$$G_{-n,-n} = \langle -na, \tilde{r}, k_* | \frac{1}{E - H + i\eta} | -na, \tilde{r}, k_* \rangle \tag{B.4}$$

$$= G_{00}^0 + \frac{1}{[1 - (\Delta G_{00}^0 + \gamma G_{01}^0)]^2 - (\Delta G_{01}^0 + \gamma G_{00}^0)^2} X$$

$$\left\{ G_{0n+1}^0 \left[ (\Delta G_{01}^0 + \gamma G_{00}^0)(\Delta G_{0n}^0 + \gamma G_{0n+1}^0) + (\Delta G_{0n+1}^0 + \gamma G_{0n}^0) [1 - (\Delta G_{00}^0 + \gamma G_{01}^0)] \right] \right. \\ \left. + G_{0n}^0 \left[ (\Delta G_{01}^0 + \gamma G_{00}^0)(\Delta G_{0n+1}^0 + \gamma G_{0n}^0) + (\Delta G_{0n}^0 + \gamma G_{0n+1}^0) [1 - (\Delta G_{00}^0 + \gamma G_{01}^0)] \right] \right\} \tag{B.5}$$

Dans le cas où  $n=0$ , cette formule se multiplie et on obtient :

$$g_{00} = -\frac{1}{\gamma} \frac{t}{1 + \frac{\Delta}{\gamma} t} \quad (\text{B.6})$$

Or

$$|t| < 1 \quad (\text{B.7})$$

et on a toujours :

$$|\Delta| < \gamma \quad (\text{B.8})$$

On peut donc écrire :

$$g_{00} = -\frac{1}{\gamma} t \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l \left(\frac{\Delta}{\gamma}\right)^l t^l \quad (\text{B.9})$$

et puisque

$$-\frac{t^{l+1}}{\gamma} = -\frac{1}{\gamma} \frac{t^{l+3} - t^{l+1}}{t^2 - 1} = g_{01}^o - g_{0l+2}^o \quad (\text{B.10})$$

$$g_{00} = \sum_{l=0}^{\infty} \left\{ (-1)^l \left(\frac{\Delta}{\gamma}\right)^l (g_{01}^o - g_{0l+2}^o) \right\} \quad (\text{B.11})$$

Dans le cas où  $\Delta = 0$ , cette expression se réduit à :

$$g_{00} = g_{00}^o - g_{02}^o \quad (\text{B.12})$$

## B.2 Fonctions de Green du cristal coupé dans la base des fonctions atomiques.

Tant pour le cristal coupé que pour le cristal parfait, on a la relation : sur

$$G_{lm-n} = \left(\frac{a}{2\pi}\right)^3 \iiint_{z.B.} \frac{\cos l k_x a \cos m k_y a \cos n k_z a}{E - E(\underline{k}) + i\eta} d^3 k \quad (B.13)$$

$$= \left(\frac{a}{2\pi}\right)^2 \iint_{-\pi/a}^{+\pi/a} \cos l k_x a \cos m k_y a \mathcal{G}_{0-n} dk_x dk_y \quad (B.14)$$

En particulier, entre des fonctions atomiques centrées sur le même atome du plan de surface

$$G_{000} = \left(\frac{a}{2\pi}\right)^2 \iint \mathcal{G}_{00} dk_x dk_y \quad (B.15)$$

Ceci s'applique aussi à la relation (B.11):

$$G_{000} = \sum_{l=0}^{\infty} \left\{ (-1)^l \left(\frac{\Delta}{\gamma}\right)^l (G_{00l}^0 - G_{00l+2}^0) \right\} \quad (B.16)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l \left(\frac{\Delta}{\gamma}\right)^l \left(\frac{a}{2\pi}\right)^3 \iiint \frac{\cos l k_x a - \cos(l+2) k_x a}{E - E(\underline{k}) + i\eta} d^3 k \quad (B.17)$$

On obtient en effectuant la sommation sur l :

$$G_{000} = \left(\frac{a}{2\pi}\right)^3 \iiint_{z.B.} \frac{1 - \cos 2k_z a}{1 + \frac{\Delta^2}{\gamma^2} + \frac{2\Delta}{\gamma} \cos k_z a} \frac{1}{E - E(\underline{k}) + i\eta} d^3 k \quad (B.18)$$

que l'on calcule par la méthode développée en A.2.

Il serait aussi possible avec la même méthode de calculer n'importe quel élément de matrice de G.

BIBLIOGRAPHIE

=====

1. N.F. MOTT and H. JONES  
The theory of the properties of metals and alloys p.65-68
2. M. LANNOO and G. ALLAN  
(à paraître)
3. J. FRIEDEL  
"The physics of Metals" ed. Ziman, Cambridge University  
press (1969) p.340-408
4. K.A. GSCHNEIDER  
Solid St.Phys. 16, 275 (1965)
5. J.D. LEVINE and P.MARK  
Phys. Rev. 182, 926 (1969)
6. T.B. GRIMLEY and B.W. HOLLAND  
Proc.Phys. Soc. 78, 218 (1961)
7. R.D. LEVINE and A.T. AMOS  
Phys. Stat. sol. 19, 587 (1967)
8. V. HEINE  
Proc.Phys. Soc. 81 300 (1963)
9. V. HEINE  
Surf. Science, 2, 1 (1964)
10. V. HEINE  
Phys. Rev. 138, A 1689 (1965)
11. M. TOMASEK  
Czech. J. Phys. B16, 827 (1966)
12. M. TOMASEK  
Phys. Stat. Sol. 16, 389, (1966)
13. L. DOBRZYNSKI  
Thèse de Doctorat d'Etat, Orsay (1969) (à paraître)
14. R.A. BROWN  
Phys. Rev. 156, 889 (1967)

15. G. TOULOUSE  
Solid State Comm., 4, 593 (1966)
16. J. FRIEDEL  
Nuovo Cimento Suppl. 7, 287 (1958)
17. G. ALLAN and P. LENGART.  
Surf. Science, 15, 101 (1969)
18. F. CYROT-LACKMANN  
Surf. Science, 15, 535, (1968)
19. F. CYROT-LACKMANN  
Thèse de Doctorat d'Etat, Orsay (1968)
20. B.C. ALLEN  
Trans. AIME, 227, 1175 (1963)
21. DOBZRZYNSKI  
Thèse de 3ème cycle, Orsay (1968) (non publiée)
22. E.W. MULLER  
Phys. Rev. 102, 618 (1956)
23. H. UTSUGI and R. GOMER  
J. Chem. Phys. 37, 1720 (1962)
24. R.P. GODWIN and E. LUESCHER  
Surface Sci., 3 42 (1965)
25. E.W. PLUMMER and T.N. RHODIN  
J. Chem. Phys. 49, 3479, (1965)
26. G. EHRLICH and F. HUDDA  
J. Chem. Phys. 44, 1039 (1966)
27. G. ALLAN et P. LENGART  
Communication au Colloque sur l'interaction des électrons, des  
phonons et des magnons avec les surfaces - Lille - Septembre 1969  
(à paraître au Journal de Physique)
28. R.F. GIRVAN, A.V. GOLD and R.A. PHILIPS  
J. Phys. Chem. Solids, 29, 1485 (1968)

29. F. HERMAN and S. SKILLMAN  
Atomic Structure Calculations, Prentice- Hall, Inc. (1963)
30. F. DUCASTELLE and F. CYROT-LACKMAN  
(à paraître)
31. R. HULTGREN, R.L. ORR, P.D. ANDERSON et K.K. KELLEY.  
Selected Values of thermodynamic properties of Metals and Alloys  
J. Wiley and sons Inc. N.Y. London(1963)
32. J.B. DARBY  
Ind. Eng. Chem. 60, 28 (1968)
33. J.B. DARBY  
*Acta Metallurgica* 14, 265 (1966)
34. V.N. EREMENKO, V.R. LUKASHENKO et V.P. SIDORKO  
Zh. Fiz. Khim ., 42 652 (1968)
35. S. MURAKAMI, R. FUJISHIRO  
J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. - 69 1627 (1966)
36. S. MURAKAMI, M.KOYAMA, R. FUJISHIRO  
Bull. Chem. Soc. Japan, 41 1540 (1968)
37. S. TAMAKI, I. SHIOTA  
Phys. Letters 23 543 (1966)
38. S. TAMAKI, I. SHIOTA  
Phys. Kondens. Mater, 7, 383 (1968)
39. D.R. WINTERHALTER  
Univ. Microfilms. Ann.Arbu. Michigan Order n°66-7623. Dissert.  
Abst. 1966 B27, (1) 161
40. J.W. GADZUK  
Surf. Science 6 133 (1967)
41. J.W. GADZUK  
Surf.Science 6 159 (1967)
42. D.M. NEWNS  
J. Chem. Phys. 50 4572 (1969)



43. M. LANNOO and P. LENGELART  
J. Phys. Chem. Solids 30, 2409 (1969)
44. M. LANNOO Thèse d'état Lille (1969). Ann. de Phys. 3, n°5 (1968)
45. F. GAUTIER and P. LENGELART  
Phys. Rev. 139 3A, 705 (1965)
46. M. GERL  
J. Phys. Chem. Solids (à paraître)
47. International Conference on vacancies and interstitials in metals,  
Jülich (1968)
48. R.M.J. COTTERILL, M. DOMAYA, J.J. JACKSON and M. MESHII  
Lattice defects in quenched metals. Cambridge University Press(1969)
49. M.W. THOMSON  
Defects and Radiation Damage in Metals Academic Press - New-York(1969)
50. V. Ya. CHEKHOVSKOY, I.A. ZHUKOVA  
Fiz. Tverdogo Tela, 8, 9 (1966)
51. Ya. A. KRAFTMAKHER,  
Fizika Tverdogo Tela, 5, 950 (1963)
52. FRIEDEL J.  
The interaction of radiation in solids. Proceeding of the Mol  
Summer School. North Holland Amsterdam p. 135 (1964)
53. L. DOBRZYNSKI and D.L. MILLS  
J. Phys. Chem. Solids, 30 1043 (1969)
54. H. HAYAKAWA Technical Reports of ISSP- ser.. A n° 226(1966)
55. G. ALLAN, W.M. LOMER, R.D. LOWDE and C.G. WINDSOR  
Phys. Rev. Letters, 20 933 (1968)
56. C.G. WINDSOR, R.D. LOWDE and G. ALLAN  
Phys. Rev. Letters, 22 849 (1969)
57. P. LENGELART  
J. Phys. Chem. Solids, 28 2011 (1968)
58. T. WOLFRAM and J. CALLAWAY  
Phys. Rev. 130, 2207 (1963).
59. F. GAUTIER  
Thèse de doctorat d'état. Orsay(1964)