

50376
1973

50376
1973
207

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

207

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

le titre de Docteur es-sciences de Troisième Cycle

par

Daniel LAGERSIE



"APPLICATION DE LA METHODE DES MOMENTS A L'ETUDE DE VIBRATIONS
LOCALISEES DE DEFAUTS CRISTALLINS PONCTUELS OU ETENDUS"

Membres du Jury : MM. ESCAIG, Président

- SALMER Examineurs
- LANNOO
- FRIEDEL Membre invité

Soutenue le 5 mars 1973

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Gérard LEMAN qui m'a accueilli dans son laboratoire de Physique des Solides et m'a orienté vers ce travail.

Monsieur Michel LANNOO m'a constamment suivi dans cette recherche et Monsieur Léonard DOBRZYNSKI m'a initié et guidé principalement dans la première partie de ce travail : je leur exprime toute ma gratitude pour leur aide précieuse et leurs encouragements.

Messieurs ESCAIG et SALMER de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, Monsieur le Professeur FRIEDEL, de l'Université de Paris-Sud (Orsay) se sont particulièrement intéressés à ce travail et ont accepté de former le Jury : je leur adresse mes plus vifs remerciements.

Je remercie également l'équipe de Physique des Solides pour de fructueuses discussions, Madame LANNOO et Messieurs VIVIEN et RECOLLET pour la frappe et la polycopie, ainsi que toutes les personnes qui m'ont aidé et ont ainsi contribué à la réalisation de cette thèse.

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1. Méthodes de Calcul	5
1.1 Méthode des Moments	5
1.2 Modèles en fonctions delta	7
1.3 Discussion de l'emploi des modèles	13
CHAPITRE 2. Application à l'étude des vibrations des surfaces.	15
2.1 Vibrations localisées de surfaces libres ..	16
A. Présentation du modèle	16
B. Matrice dynamique. Cristal non pertur- bé	17
C. Simplification du problème	19
D. Matrice de perturbation	21
E. Calcul des états localisés	22
2.2 Vibrations localisées d'une couche d'atomes adsorbés	27
A. Présentation du modèle	27
B. Matrices dynamiques et de perturbation	28
C. Moments et états localisés	29
CHAPITRE 3. Application aux vibrations d'impuretés légères dans des cristaux cubiques diatomi- ques	37
3.1 Impureté dans une chaîne linéaire	37
A. La méthode des fonctions de Green	37
B. Résultats par la méthode des moments et discussion	43
3.2 Application aux cubiques du type Zinc-Blende	45
A. Les équations du mouvement.....	46
B. Comparaison de nos résultats approchés avec les résultats exacts	47
C. Modifications des constantes de forces	51
3.3 Application au centre U	54
A. Discussion des formules analytiques ..	54
B. Le centre U traité comme un pur défaut de masse	56

C. Modifications des constantes de forces et déviation par rapport à la loi en entre H^- et D^-	58
CONCLUSION	63
APPENDICE A	67
APPENDICE B	69
APPENDICE C	72
BIBLIOGRAPHIE	73

INTRODUCTION

L'étude des modes localisés de vibration dûs à des défauts ponctuels ou à des surfaces pour les cristaux cubiques a fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux relativement récents. Parmi les méthodes d'approche du problème, la méthode plus généralement utilisée est celle des fonctions de Green, introduite par Lifschitz [1] [2]. C'est une méthode mathématique rigoureuse une fois que l'on s'est fixé un modèle de constantes de forces pour le cristal considéré. Cependant son emploi est assez complexe, et dans la pratique il faut se limiter à des modèles physiques très simples permettant de mener à bien les calculs numériques que demande cette méthode.

Il est donc intéressant de pouvoir obtenir des résultats sous une forme approchée par une méthode plus simple, à la fois pour l'expérimentateur, qui trouvera commode l'application de formules analytiques, et pour le théoricien qui, dans une première étude, pourra dégager certaines tendances dans une série de composés (par exemple dans le cas du centre U dans les halogénures alcalins).

Dans ce but nous avons utilisé la méthode des moments, dont le maniement est beaucoup plus commode. L'utilité des moments a été remarquée en premier lieu par Montroll [3] dans les problèmes de calcul de la densité d'états [4] pour des cristaux cubiques.

Cette méthode a été reprise récemment pour l'étude des métaux de transition [5 - 6]. LANNOO et LENGART ont montré [7] que cette même méthode pouvait s'appliquer sous une forme élémentaire aux états localisés, en faisant intervenir des modèles en fonctions delta pour figurer la variation de la densité d'états.

Lorsqu'on se borne aux tout premiers moments l'approximation obtenue rend suffisamment bien compte des résultats exacts pour en justifier l'utilisation [8]. Nous avons donc tenté d'adapter à l'étude des phonons ce qui avait été commencé pour les électrons. Pour mieux tester la validité de cette méthode nous avons d'abord choisi des problèmes où la méthode des fonctions de green a déjà fourni des résultats, avant d'envisager des problèmes nouveaux.

- Dans ce qui suit (chapitre 1) nous commençons par rappeler la définition des moments ; puis nous présentons les modèles simplifiés, basés sur un petit nombre de fonctions delta, pour la variation de la densité d'états des phonons lorsqu'on passe du solide parfait au solide étudié avec son défaut. Dans les chapitres suivants nous donnons deux applications principales de nos modèles, en discutant les limites de validité et des extensions possibles.

- Dans le chapitre 2, nous envisageons les vibrations de surface, dans le cas d'une surface libre et plate, en tenant compte des interactions entre premiers et seconds voisins pour un modèle de cristal invariant et isotrope à la limite des grandes longueurs d'ondes ; nous étudions aussi le cas d'une couche adsorbée d'atomes en considérant que seule la masse des atomes de surface varie, pour un modèle simplifié de cristal invariant par translation avec interactions entre premiers voisins [9-10].

- Dans le chapitre 3 nous considérons le cas de défauts ponctuels formés par des impuretés de masses légères, en commençant par employer nos modèles pour une chaîne linéaire diatomique, puis pour des cristaux cubiques diatomiques (typ zinc-blende) en tenant compte des interactions aux seconds voisins. Nous discutons l'effet des changements de constantes

de forces dans ces systèmes connus par la méthode des fonctions de Green. Enfin nous appliquons la méthode au cas du centre U dans les halogénures alcalins.

- Nous verrons que nos modèles et la méthode des moments ont l'avantage d'apporter une très grande simplification des calculs et de fournir des résultats sous une forme analytique, tout en conservant une bonne approximation numérique dans les cas où l'on connaît les résultats de la méthode exacte : dans le cas des surfaces libres nous retrouvons les courbes de dispersion des états localisés avec une précision de 2 à 5%, et dans le cas d'une couche adsorbée avec une précision de 1 à 2%. En ce qui concerne les défauts ponctuels considérés comme défauts de masse un premier modèle très simplifié nous permet de retrouver les fréquences des états localisés pour des impuretés très légères ; en modifiant ce modèle nous étendons les résultats aux cas d'impuretés de masse voisine des masses des atomes du volume, avec une précision de 2%. Nous pouvons aussi utiliser nos modèles pour obtenir une première idée de la modification des constantes de forces autour de l'impureté dans une série de composés (type ZnS ou NaCl), [11], en mettant en jeu dans les calculs à la fois une variation de la masse et une variation des constantes de forces.

Au vu des résultats actuellement obtenus il nous semble possible d'affirmer que la méthode des moments associée à des modèles simplifiés pour la variation de densité d'états est bien adaptée à l'étude des défauts ponctuels ou étendus. Cette méthode trouve donc un champ d'application intéressant.

Nous pourrions par la suite introduire systématiquement de nouvelles constantes de forces dans le cristal et autour des défauts, ce qui permettrait d'obtenir une idée assez précise des modifications réelles de ces constantes, en confrontant nos résultats aux résultats expérimentaux qui sont encore assez peu nombreux particulièrement en ce qui concerne les surfaces.

Nous pouvons enfin penser à accroître la précision de nos modèles en augmentant par exemple le nombre de fonctions delta utilisées, mais dans ce cas les calculs seraient sans doute beaucoup moins aisés : les modèles actuels sont, semble-t-il, un bon compromis entre la simplicité d'emploi et la précision obtenue.

CHAPITRE 1

METHODES DE CALCUL.

Nous rappellerons d'abord les principes de la méthode des moments, et nous décrirons ensuite les modèles à base de fonctions delta utilisés pour décrire les variations de la densité d'états lorsqu'on passe du solide parfait au solide perturbé.

1.1 Moments de la densité d'états.

On sait que les équations du mouvement des atomes d'un cristal s'écrivent dans l'approximation harmonique sous la forme matricielle :

$$[D - \omega^2 I] \underline{u} = 0 \quad (1)$$

D est la matrice dynamique, dont les éléments sont déterminés par les constantes de forces intervenant dans le cristal envisagé, ω la fréquence angulaire de vibration d'un atome, I la matrice unité, \underline{u} le vecteur déplacement, à $3N$ composantes, des N atomes du cristal par rapport à leur position d'équilibre.

Notons D_0 la matrice dynamique associée à un cristal parfait infini et D la matrice dynamique associée au cristal perturbé. Nous écrivons :

$$D = D_0 + V \quad (2)$$

où V est la matrice de perturbation introduite.

La densité d'états s'écrit par ailleurs sous la forme suivante pour le solide parfait

$$n_0(\omega^2) = \text{Tr} \delta(\omega^2 - D_0) \quad (3)$$

ou pour le solide perturbé :

$$n(\omega^2) = \text{Tr} \delta(\omega^2 - D) \quad (4)$$

Ici, δ est la distribution de Dirac.

Les moments de la densité d'états sont définis par :

[3-8]

$$\mu_P^0 = \int \omega^{2P} n_0(\omega^2) d\omega^2 \quad (5)$$

et

$$\mu_P = \int \omega^{2P} n(\omega^2) d\omega^2 \quad (6)$$

de sorte que la connaissance des matrices dynamiques permet le calcul des moments :

$$\mu_P^0 = \text{Tr} (D_0^P) \quad (7)$$

$$\mu_P = \text{Tr} (D^P) \quad (8)$$

Rappelons que dans certains cas la connaissance de tous les moments détermine, inversement, la densité d'états puisque l'on peut écrire : [12] [5],

$$n(\omega^2) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{ix\omega^2} f(x) \quad (9)$$

où l'on a posé pour f - fonction génératrice des moments -

$$f(x) = \sum_P \mu_P \frac{(-ix)^P}{P!} \quad (10)$$

En particulier lorsque la densité est une fonction à support compact, on peut la recalculer par (9), car dans ce cas il existe une seule densité dont les moments μ_P sont donnés à l'avance [13].

De même les variations des moments dûs à la perturbation V peuvent s'écrire :

$$\delta\mu_P = \mu_P - \mu_P^0 \quad (11)$$

et en particulier nous aurons, en fonction de D_0 et V :

$$\begin{aligned} \delta\mu_1 &= \text{Tr} D - \text{Tr} D_0 = \text{Tr} V. \\ \delta\mu_2 &= \text{Tr}(D^2) - \text{Tr}(D_0^2) = 2\text{Tr}(VD_0) + \text{Tr}(V^2) \end{aligned} \quad (12)$$

1.2 Etats localisés "sortant" d'une bande. Modèles en fonctions delta.

Nous présentons maintenant les divers modèles utilisés pour les surfaces et pour les défauts ponctuels.

Considérons le problème d'un état localisé provenant d'une bande et dû à un défaut, en supposant que le nombre d'états ne change pas lorsqu'on passe du cristal parfait au cristal perturbé. S'il y a création d'un état lié le nombre total d'états " perdus " dans la bande est nécessairement égal à un. Dans le cas des défauts ponctuels les états localisés étant trois fois dégénérés nous pourrions séparer le problème en considérant isolément chaque composante suivant les axes de symétrie du cristal. Dans le cas des surfaces nous avons également un seul état à considérer pour chaque k_{\parallel} fixé en traitant séparément les états symétrique et antisymétrique. Ce qui, finalement, nous donnera le même formalisme dans les deux cas.

Nous interprétons alors l'apparition d'un état lié par une fonction delta de poids + 1 placée à la fréquence cherchée ω_{Loc} , et les états perdus dans la bande par une ou plusieurs fonctions delta dont le poids total est - 1 dans la bande ; toutes ces fonctions, et les paramètres éventuels devront satisfaire un nombre convenable de moments pour permettre la résolution des équations par élimination des paramètres introduits.

A. Premier modèle. (Surfaces et défauts ponctuels).

C'est le plus simple possible, à deux fonctions delta : nous représentons la variation $\delta n(\omega^2)$, de la densité d'états dans la bande par $-\delta(\omega^2 - \omega_o^2)$ où ω_o^2 désigne l'état perdu dans la bande, tandis que l'état lié se trouve en ω_{Loc}^2 . (Figure 1).

Pour un modèle à deux moments, nous aurons donc, d'après (12)

$$\delta\mu_1 = \text{Tr} D - \text{Tr} D_o = \omega_{Loc}^2 - \omega_o^2 \quad (13)$$

$$\delta\mu_2 = \text{Tr} D^2 - \text{Tr} D_o^2 = \omega_{Loc}^4 - \omega_o^4 \quad (14)$$

La résolution de ce système est très simple. En posant ω_1 pour la fréquence localisée ω_{Loc} trouvée par ce premier modèle nous obtenons l'expression :

$$\omega_1^2 = \frac{1}{2} \left(\delta\mu_1 + \delta\mu_2 / \delta\mu_1 \right) \quad (15)$$

Dans le cas du défaut ponctuel, nous verrons que cette formule donne de bonnes valeurs pour des états localisés de fréquence élevée. On peut également montrer que si la variation de densité d'états a une largeur non nulle et si l'état localisé est au dessus de la bande, alors la valeur obtenue en (15) est une valeur approchée par défaut [Appendice A].

Au contraire dans le cas des surfaces ce modèle

n'est pas satisfaisant, car à la limite des grandes longueurs d'ondes la courbe de dispersion ne passe pas par l'origine. Il est donc nécessaire d'employer un second modèle dans lequel on tiendra compte de la largeur de la variation $\delta n(\omega^2)$ dans la bande en introduisant un paramètre d'ajustement.

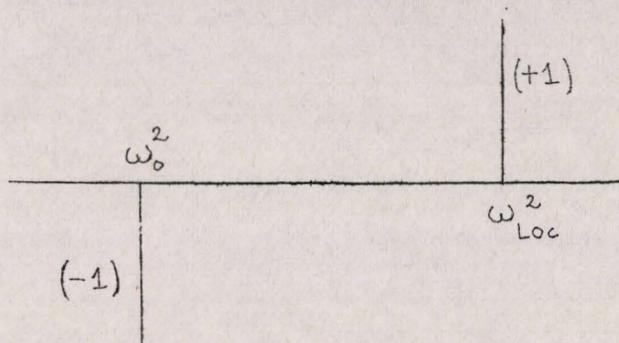


Figure 1. Premier modèle en fonctions delta.

B. Second modèle, à deux moments, pour les surfaces.

Ce modèle améliore le précédent dans la mesure où il va permettre de tenir compte de la largeur de la variation de la densité d'états à l'intérieur de la bande. Nous introduisons pour cela un paramètre, qui sera ajusté de telle sorte que la courbe de dispersion passe par l'origine.

Nous supposons donc que deux états ω' et ω'' à l'intérieur de la bande ont une contribution égale dans l'apparition d'un état localisé ω_{Loc} . Nous représentons ce modèle sur la figure 2 : les poids respectifs des fonctions delta sont $-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, +1$. La différence $\omega''^2 - \omega'^2$ sera le paramètre d'ajustement. Dans un modèle à deux moments nous avons donc :

$$\delta \mu_1 = \omega_{Loc}^2 - \frac{1}{2} \omega'^2 - \frac{1}{2} \omega''^2 \quad (16)$$

$$\delta \mu_2 = \omega_{Loc}^4 - \frac{1}{2} \omega'^4 - \frac{1}{2} \omega''^4$$

Posant pour simplifier :

$$\omega'^2 = \frac{1}{2} (\omega'^2 + \omega''^2) + \frac{1}{2} (\omega'^2 - \omega''^2) \quad (17)$$

nous portons dans la première équation (16) qui devient :

$$\omega'^2 = \omega_{Loc}^2 - \delta\mu_1 - \frac{1}{2} (\omega''^2 - \omega'^2) \quad (17.1)$$

Portant dans (16) nous obtenons après élimination :

$$\delta\mu_2 = 2\omega_{Loc}^2 \delta\mu_1 - \delta\mu_1^2 - \left(\frac{\omega''^2 - \omega'^2}{2}\right)^2 \quad (17.2)$$

c'est à dire finalement :

$$\omega_{Loc}^2 = \frac{1}{2} \left\{ \delta\mu_1 + \frac{\delta\mu_2}{\delta\mu_1} + \frac{1}{\delta\mu_1} \left(\frac{\omega''^2 - \omega'^2}{2}\right)^2 \right\} \quad (18)$$

Dans cette expression le paramètre $\omega''^2 - \omega'^2$ sera déterminé de telle façon que la courbe de dispersion passe par l'origine.

C. Troisième modèle, à 3 moments, pour les surfaces.

C'est le même modèle que le précédent, à ceci près qu'il n'y a pas de paramètre d'ajustement. Utilisé avec trois moments, il conduit aux équations suivantes :

$$\begin{aligned} \delta\mu_1 &= \omega_{Loc}^2 - \frac{1}{2} (\omega'^2 + \omega''^2) \\ \delta\mu_2 &= \omega_{Loc}^4 - \frac{1}{2} (\omega'^4 + \omega''^4) \\ \delta\mu_3 &= \omega_{Loc}^6 - \frac{1}{2} (\omega'^6 + \omega''^6) \end{aligned} \quad (19)$$

Par élimination entre ces trois équations nous aboutissons à l'équation ($x = \omega_{Loc}^2$):

$$x^2 - x \left(2\delta\mu_1 + \frac{\delta\mu_2}{\delta\mu_1} \right) + \frac{2}{3} \delta\mu_1^2 + \delta\mu_2 + \frac{1}{3} \frac{\delta\mu_3}{\delta\mu_1} = 0 \quad (20)$$

Cette équation admet généralement deux solutions dont l'une est à rejeter en vertu de considérations physiques : par exemple $x < 0$.

D. Second modèle (à 2 moments) pour les défauts ponctuels.

Le fait de négliger la largeur de $\delta n(\omega^2)$ à l'intérieur de la bande dans le premier modèle nous a conduit à considérer un autre cas extrême, ou l'on approche $\delta n(\omega^2)$ dans la bande par deux fonctions delta pondérées par A_1 et A_2 avec $A_1 + A_2 = -1$, et placées aux deux limites des bandes i.e : 0 et ω_L . [figure 2B]. Nous avons trois inconnues A_1 et A_2 et la fréquence localisée que nous noterons ici ω_2 . Si l'on impose à ces inconnues de satisfaire aux trois premiers moments de $\delta n(\omega^2)$ on obtient :

$$\begin{aligned} A_1 + A_2 + 1 &= 0 \\ A_2 \omega_L^2 + \omega_2^2 &= \delta \mu_1 \\ A_2 \omega_L^4 + \omega_2^4 &= \delta \mu_2 \end{aligned} \tag{21}$$

La solution de ce système est :

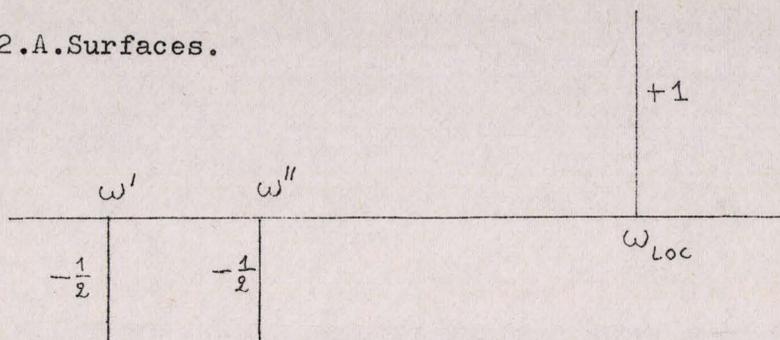
$$\omega_2^2 = \frac{1}{2} \left\{ \omega_L^2 + \left[\omega_L^4 + 4(\delta \mu_2 - \omega_L^2 \delta \mu_1) \right]^{1/2} \right\} \tag{22}$$

Nous verrons plus loin que cette seconde valeur ω_2 est bonne non seulement loin de la limite de bande ω_L , mais également près de la bande avec une précision satisfaisante (2 %).

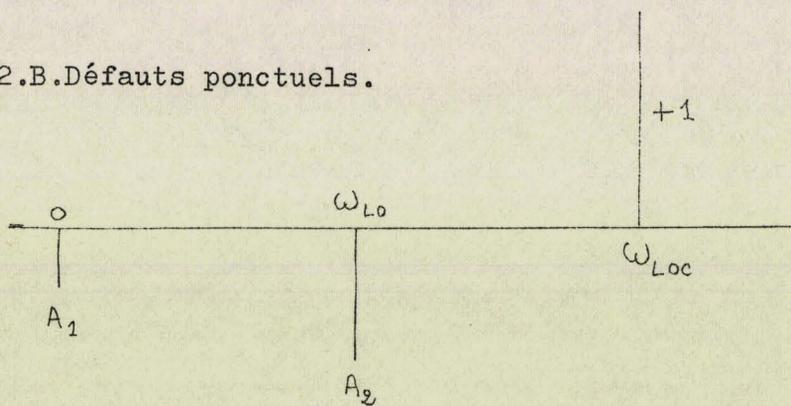
FIGURE 2.

Second modèle en fonctions delta .

2.A.Surfaces.



2.B.Défauts ponctuels.



1.3 Application au cas d'un potentiel de perturbation dépendant de la fréquence.

Dans le cas d'une impureté ponctuelle on a parfois avantage à mettre les équations du mouvement (1) perturbé par V (2) sous la forme suivante :

$$\{ D_0 + V(\omega^2) - \omega^2 I \} \underline{u} = 0 \quad (23)$$

où la perturbation V dépend explicitement de la variable ω^2 . Or les moments $\delta \gamma_p$ qui interviennent dans (15) et (22) se calculent par les formules de trace (12) pour une perturbation V supposée constante. La méthode ne semble donc pas applicable directement au cas envisagé ci-dessus.

Il est possible de contourner cette difficulté en envisageant la résolution du problème sous la forme suivante : nous remplaçons $V(\omega^2)$ dans (23) par $V(\omega_p^2)$ où ω_p^2 est considéré comme un paramètre, si bien que (23) s'écrit maintenant :

$$\{ D_0 + V(\omega_p^2) - \omega^2 I \} \underline{u} = 0 \quad (23')$$

Si l'une des valeurs propres de (23') est égale à ω_p^2 , elle est automatiquement solution de (23). Cela reste vrai en particulier pour la fréquence propre de l'état localisé. Pour déterminer ω_{Loc}^2 il est donc possible d'utiliser une méthode d'approximations successives. Après itération dans (23) à partir d'une valeur approchée ω_p on obtiendrait finalement la vraie valeur de ω_{Loc} , qui alors serait égale à ω_p . L'avantage de cette formulation est que l'on peut alors résoudre l'équation (23') de façon approchée à l'aide de la méthode des moments. Celle-ci fournit une relation

$$\omega_{Loc} = \varphi(\omega_p)$$

qui dans nos modèles est analytique. En faisant dans cette relation $\omega_p = \omega_{Loc}$, on aura donc une valeur approchée cohérente du mode localisé cherché, qui apparaît dans (15) et (22).

CHAPITRE 2

APPLICATION A L'ETUDE DES VIBRATIONS DES SURFACES.

Nous vous proposons d'examiner maintenant le problème des états localisés de vibration des surfaces cristallines planes.

La méthode des fonctions de Green a été appliquée par ROSENZWEIG [14] à un modèle de cristal cubique simple ; elle lui a permis de retrouver, dans le cas d'un cristal isotrope à la limite des grandes longueurs d'ondes, les ondes de RAYLEIGH [15] pour une surface (001) dans la direction de propagation (100).

Cette méthode fut simplifiée par DOBRZYNSKI et LEMAN [16] par des considérations de symétrie. Ils lui ont associé la méthode des déphasages généralisés [17-18] pour résoudre le problème des vibrations des surfaces cristallines dans le cas d'un cristal monoatomique cubique simple avec interactions centrales entre premiers voisins [19 - 20] . MASRI et DOBRZYNSKI [21] ont à leur tour appliqué cette méthode simplifiée des fonctions de Green à l'étude des vibrations de la surface (001) du modèle de cristal cubique simple de

ROSENZWEIG [14] . Ils ont alors retrouvé les ondes de Rayleigh à la limite des grandes longueurs d'ondes, et, de plus, ils ont montré l'existence d'états localisés en surface dans le gap situé entre les bandes du cristal parfait infini.

Nous allons envisager ci-dessous deux cas :

1er cas : Etude des surfaces libres, dans un modèle de LIFSCHITZ

2e cas : Etude d'une monocouche plane d'atomes adsorbés, de masse différente de celle des atomes du cristal, dans un modèle de MONTROLL - POTTS [19] .

Nous comparerons les résultats obtenus avec nos modèles simples à ceux fournis par la méthode des déphasages.

2.1 Vibrations localisées de surfaces libres.

A. Présentation du Modèle.

Nous utilisons un modèle de cristal cubique simple, formé d'atomes identiques de masse M , dont les axes sont Ox , Oy , Oz , l'atome choisi pour origine étant en O .

Pour obtenir deux surfaces libres, nous coupons le réseau infini en deux par le plan $z = \frac{a}{2}$, où a est le paramètre cristallin, et nous supprimons les interactions entre les atomes se trouvant de part et d'autre de ce plan.

Dans ce modèle nous supposons que les positions d'équilibre des atomes de la surface libre sont les mêmes que celles du cristal infini, et aussi que les forces de liaison inter atomiques sont inchangées en surface. Ce modèle est invariant par translation du réseau comme l'ont remarqué LIFSCHITZ et al [1] .

Nous tenons compte par ailleurs des interactions centrales entre premiers et seconds voisins, ainsi que des

forces dues à la rigidité angulaire d'un système de trois premiers voisins consécutifs formant un angle droit à l'équilibre. Ce modèle satisfait à la fois les conditions de la stabilité élastique ($c_{44} > 0$; $c_{11} > 0$; $c_{11} - c_{12} > 0$; $c_{11} + 2c_{12} > 0$) et les conditions d'invariance de l'énergie potentielle lors d'une rotation infinitésimale de l'ensemble du cristal [22].

B. Matrice dynamique. Cristal non perturbé.

Désignons par $\vec{u}_{\vec{e}}$ le déplacement de l'atome placé au site $\vec{R}(\vec{e})$. Nous savons que

$$\vec{R}(\vec{e}) = e_1 \vec{a}_1 + e_2 \vec{a}_2 + e_3 \vec{a}_3 \quad (24)$$

où \vec{a}_i sont les vecteurs de base, de module a , du réseau cubique, et $\vec{e} = (e_1, e_2, e_3)$ avec e_i entiers. Nous noterons

$$u_{\vec{e}}^{\sigma} \quad \text{avec } \sigma = x \text{ ou } y \text{ ou } z$$

les composantes suivant les axes du vecteur déplacement.

Pour une surface (001) désignée par $e_3 = \text{cste}$, nous pouvons poser, du fait de l'existence de la symétrie de translation dans le plan de la surface :

$$u_{\vec{e}}^{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{M}} v_{e_3}^{\sigma}(\varphi_1, \varphi_2) \exp[i(e_1 \varphi_1 + e_2 \varphi_2 - \omega t)] \quad (25,1)$$

où $\vec{\varphi} = (\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$ est le vecteur :

$$\vec{\varphi} = a \vec{k} \quad (25,2)$$

$\vec{k} = (k_1, k_2, k_3)$ étant le vecteur de propagation, et ω la fréquence angulaire, t le temps, M la masse.

Notons respectivement χ_1 , χ_3 et χ_5 les rapports, sur M , des constantes de forces centrales entre

premiers voisins, seconds voisins et non centrales dues à la rigidité angulaire d'un système de trois premiers voisins formant un angle droit à l'équilibre. Dans l'approximation d'un cristal isotrope aux grandes longueurs d'ondes, nous avons les relations entre ces constantes [14] : $\chi_1 = 2\chi_3$; $\chi_3 = \chi_5 = \chi$.

Alors, les équations du mouvement se mettent sous la forme matricielle suivante, en tenant compte de (24) :

$$\left[D_0(\varphi_1, \varphi_2) - \omega^2(\varphi_1, \varphi_2) \cdot I \right] \underline{V}_{p_2} = 0 \quad (26)$$

où $D_0(\varphi_1, \varphi_2)$ est la matrice dynamique du tableau 1. Cette matrice est d'ordre 6, car elle ne fait intervenir que deux plans consécutifs d'atomes, notés 0 et 1.

Tableau 1

Matrice Dynamique du problème non perturbé $\frac{1}{2\chi} D_0(\varphi_1, \varphi_2) =$

	0, x	0, y	0, z	1, x	1, y	1, z
0, x	$2(3 - \cos \varphi_1)$ $-2 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2$	$2 \sin \varphi_1 \sin \varphi_2$	0	$-\cos \varphi_1$	0	$-i \sin \varphi_1$
0, y	$2 \sin \varphi_1 \sin \varphi_2$	$2(3 - \cos \varphi_2)$ $-2 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2$	0	0	$-\cos \varphi_2$	$-i \sin \varphi_2$
0, z	0	0	6	$-i \sin \varphi_1$	$-i \sin \varphi_2$	-1 $-\cos \varphi_1$ $-\cos \varphi_2$
1, x	$-\cos \varphi_1$	0	$i \sin \varphi_1$	$2(3 - \cos \varphi_1)$ $-2 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2$	$2 \sin \varphi_1 \sin \varphi_2$	0
1, y	0	$-\cos \varphi_2$	$i \sin \varphi_2$	$2 \sin \varphi_1 \sin \varphi_2$	$2(3 - \cos \varphi_2)$ $-2 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2$	0
1, z	$i \sin \varphi_1$	$i \sin \varphi_2$	-1 $-\cos \varphi_1$ $-\cos \varphi_2$	0	0	6

C. Simplification du problème.

La matrice D_0 est représentée par rapport à une base de fonctions du type $|\ell_3, \sigma\rangle$, en utilisant cette notation condensée pour montrer la dépendance en ℓ_3 et σ dans (24). Nous nous intéressons aux plans des surfaces libres, donc à ceux pour lesquels $\ell_3 = 0$ ou 1 ; $\sigma = x$ ou y ou z ,

L'étude de la symétrie faite pour la zone de Brillouin à 2 dimensions associée à la surface [16], figure 3, a montré que l'on pouvait prendre comme base des représentations irréductibles les fonctions suivantes, au facteur près $\frac{1}{\sqrt{2}}$ de normalisation :

$$\begin{array}{lll} |0,x\rangle + |1,x\rangle & |0,y\rangle + |1,y\rangle & |0,z\rangle + |1,z\rangle \\ |0,x\rangle - |1,x\rangle & |0,y\rangle - |1,y\rangle & |0,z\rangle - |1,z\rangle \end{array} \quad (27)$$

La matrice dynamique s'écrit alors après changement de base sous la forme de blocs :

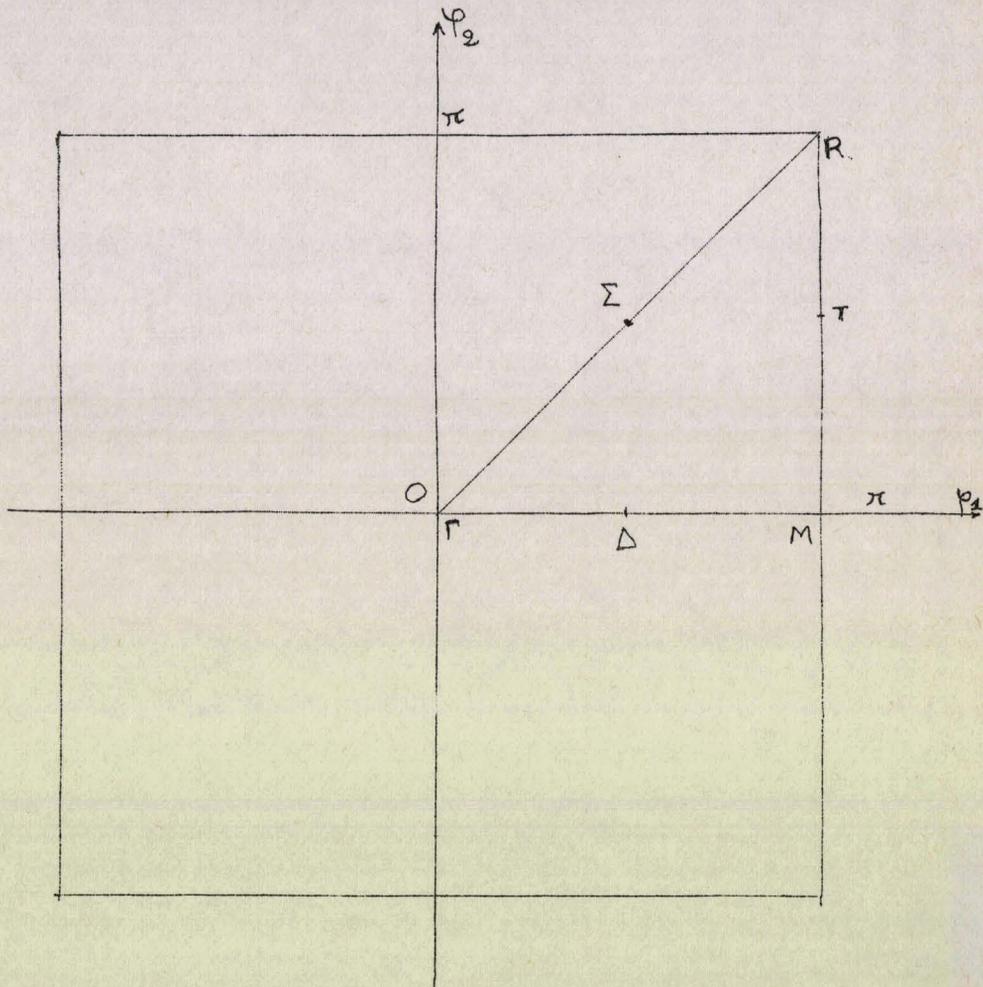
$$D_0 = 2 \chi \begin{pmatrix} D_{01} & 0 \\ 0 & D_{02} \end{pmatrix} \quad (28)$$

$$D_{01} = \begin{pmatrix} 3(2 - \cos \varphi_1) - 2 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 & 2 \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 & i \sin \varphi_1 \\ 2 \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 & 3(2 - \cos \varphi_2) - 2 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 & i \sin \varphi_2 \\ -i \sin \varphi_1 & -i \sin \varphi_2 & 7 + \cos \varphi_1 + \cos \varphi_2 \end{pmatrix} \quad (28')$$

$$D_{02} = \begin{pmatrix} 6 - \cos \varphi_1 - 2 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 & 2 \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 & -i \sin \varphi_1 \\ 2 \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 & 6 - \cos \varphi_2 - 2 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 & -i \sin \varphi_2 \\ i \sin \varphi_1 & i \sin \varphi_2 & 5 - \cos \varphi_1 - \cos \varphi_2 \end{pmatrix} \quad (28'')$$

FIGURE 3.

Zone de Brillouin à 2 dimensions,
associée à la face (0,0,1) d'un
cristal cubique simple .



D. Matrice de perturbation.

Nous écrivons ensuite les équations du mouvement du solide coupé par le plan $z = \frac{a}{2}$. Pour cela il suffit, dans les équations du solide parfait de remplacer par zéro la constante de force reliant deux atomes situés de part et d'autre du plan qui figure la surface. Nous obtenons alors une matrice dynamique du problème perturbé analogue à la matrice de l'équation (23).

De plus, la même méthode qu'en C permet de présenter la matrice dynamique du problème perturbé sous la forme simple suivante :

$$D = 2\chi \begin{pmatrix} D_1 & 0 \\ 0 & D_2 \end{pmatrix} \quad (29)$$

avec

$$D_1 = \begin{pmatrix} 5 - 2\cos\varphi_1 - 2\cos\varphi_1\cos\varphi_2 & 2\sin\varphi_1\sin\varphi_2 & 0 \\ 2\sin\varphi_1\sin\varphi_2 & 5 - 2\cos\varphi_2 - 2\cos\varphi_2\cos\varphi_1 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} \quad (29')$$

et $D_2 = D_1 \quad (29'')$

Finalement, par différence, (2), nous obtenons la matrice de perturbation V :

$$V = D - D_0 = -2\chi \begin{pmatrix} V^s & 0 \\ 0 & V^{As} \end{pmatrix} \quad (30)$$

avec :

$$V^S = \begin{pmatrix} 1 - \cos \varphi_1 & 0 & i \sin \varphi_1 \\ 0 & 1 - \cos \varphi_1 & i \sin \varphi_2 \\ -i \sin \varphi_1 & -i \sin \varphi_2 & 4 + \cos \varphi_1 + \cos \varphi_2 \end{pmatrix} \quad (30')$$

$$V^{AS} = \begin{pmatrix} 1 + \cos \varphi_1 & 0 & -i \sin \varphi_1 \\ 0 & 1 + \cos \varphi_2 & -i \sin \varphi_2 \\ i \sin \varphi_1 & i \sin \varphi_2 & 2 - \cos \varphi_1 - \cos \varphi_2 \end{pmatrix} \quad (30'')$$

E. Calcul des Etats localisés.

Nous sommes à présent en mesure de calculer les variations des moments par les formules (12) ainsi que les états localisés par (15), (18), (20). Etant donné que les matrices sont décomposées en somme directe suivant une partie dite symétrique (S) et une autre antisymétrique (AS) on peut décomposer le calcul des traces en deux parties, et on obtient pour les moments :

$$\begin{aligned} \delta \mu_1^S &= -12 \chi & ; & \quad \delta \mu_1^{AS} = -8 \chi \\ \delta \mu_1 &= -20 \chi \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \delta \mu_2^S &= 8 \chi^2 \left\{ \begin{aligned} &-33 + 2 (\cos \varphi_1 + \cos \varphi_2) + 3 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 \\ &-2 (\cos^2 \varphi_1 + \cos^2 \varphi_2) - 2 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 (\cos \varphi_1 + \cos \varphi_2) \end{aligned} \right\} \\ \delta \mu_2^{AS} &= 8 \chi^2 \left\{ \begin{aligned} &-17 + 3 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - 2 (\sin^2 \varphi_1 + \sin^2 \varphi_2) \\ &+ 2 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 (\cos \varphi_1 + \cos \varphi_2) \end{aligned} \right\} \end{aligned} \quad (32)$$

$$\delta \mu_2 = 16 \chi^2 \left\{ -27 + \cos \varphi_1 + \cos \varphi_2 + 3 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 \right\}$$

Le calcul effectué pour le modèle de cristal [22] montre que la fréquence maximale de vibration est telle que

$$\omega_{\max}^2 = 24 \chi. \quad (33)$$

Les équations (13) et (33) permettent donc de calculer les rapports $\omega_{Loc} / \omega_{Max}$.

Résultats et Discussion.

Nous donnons ci-dessous les résultats pour les trois modèles.

Modèle 1. (à 2 moments)

$\omega_{Loc} / \omega_{Max}$	cas S	cas AS	Calcul Masri
$\varphi_1 = 0 ; \varphi_2 = 0$	0,440	0,240	0
$\varphi_1 = \pi ; \varphi_2 = 0$	0,554	0,50	0,475

Tableau 2

Résultats du premier modèle avec fonctions delta, comparés à ceux d'un calcul par la méthode des déphasages.

Les résultats sont portés sur la figure 4.

Nous voyons que ce modèle est intéressant dans la mesure où il permet d'espérer voir "sortir" de la bande des états localisés. Il est cependant insuffisant, car les courbes de dispersion des phonons ne passent pas par l'origine.

Modèle 2. (à 2 moments, avec ajustement)

En imposant $\omega_{Loc}^2 = 0$ pour $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$ on trouve :

$$\left(\frac{\omega''^2 - \omega'^2}{2} \right)^2 = \begin{cases} 112 \chi^2 & \text{dans le cas S.} \\ 16 \chi^2 & \text{dans le cas AS.} \end{cases}$$

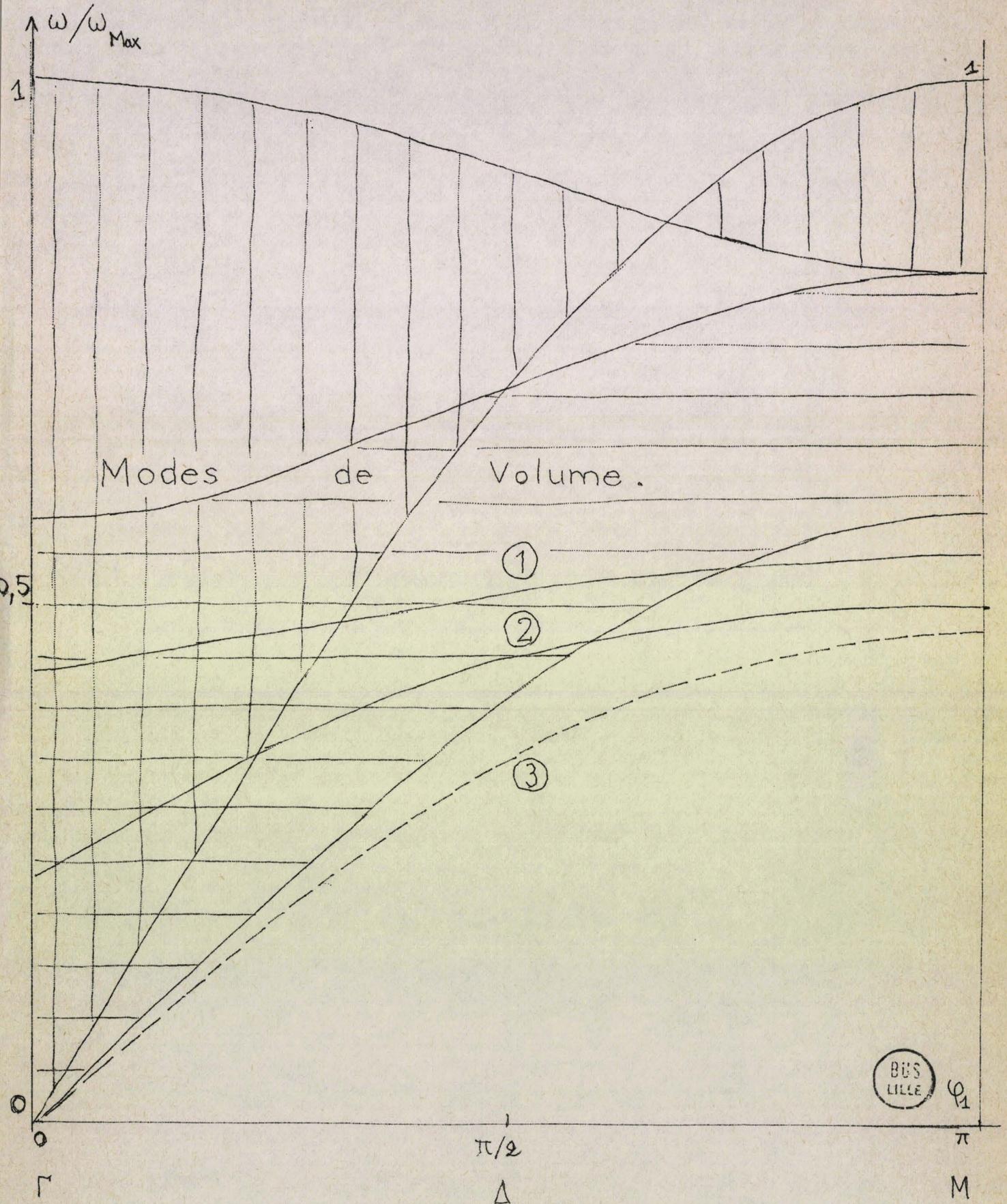
$\omega_{Loc} / \omega_{Max}$	cas S	cas AS	Calcul Masri
$\varphi_1 = 0 ; \varphi_2 = 0$	0	0	0
$\varphi_1 = \pi ; \varphi_2 = 0$	0,478	0,456	0,475

Tableau 3

Résultats du second modèle, comparés à ceux d'un calcul par la méthode des déphasages.

FIGURE 4.

Courbes de dispersion des phonons localisés pour le premier modèle.
 (1) cas S (2) cas AS (3) calcul par les fonctions de Green.



Les résultats sont portés par la figure 5.

L'erreur faite en $\varphi_1 = \pi$, $\varphi_2 = 0$ est inférieure à 5 % dans le cas AS et 0,5 % dans le cas S.

Nous voyons donc que ce modèle, malgré sa simplicité et la rapidité des calculs fournit une très bonne valeur des ondes de Rayleigh. Son principal désavantage est de nécessiter un ajustement ; c'est pourquoi nous essayons le troisième modèle.

Modèle 3 (à 3 moments).

Ce modèle ne nécessite ici aucun ajustement. Seules les valeurs des moments sont plus longues à obtenir. Les courbes de dispersion sont alors très voisines l'une de l'autre: l'erreur est inférieure à 0,5 %.

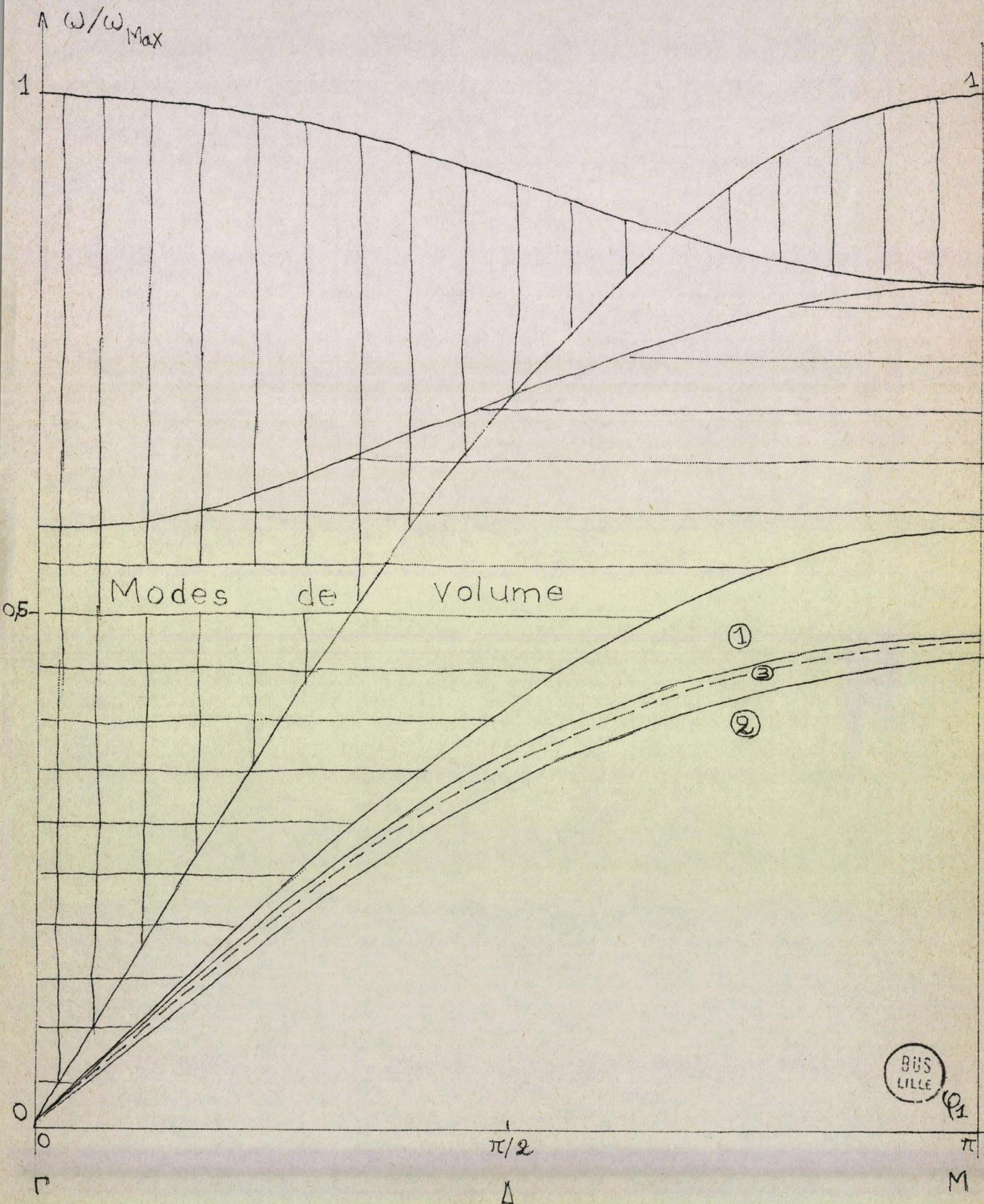
Tableau 4

Résultats du troisième modèle, comparés à ceux d'un calcul par la méthode des déphasages.

$\omega_{loc} / \omega_{max}$	cas S	cas AS	calcul Masri.
$\varphi_1 = 0 ; \varphi_2 = 0$	0	0	0
$\varphi_1 = \pi ; \varphi_2 = 0$	0,480	0,477	0,475

FIGURE 5.

Courbes de dispersion des phonons localisés pour le second modèle.
 (1) cas S (2) cas AS (3) calcul par les fonctions de Green.



Nous voyons que ces modèles donnent pour les ondes de Rayleigh des résultats de plus en plus voisins des résultats exacts obtenus par la méthode analytique des fonctions de Green. Cette constatation est assez logique étant donné que les modèles choisis sont de plus en plus "fins". Il faut remarquer cependant que le modèle 3, qui utilise trois moments, donne dans le cas présent des résultats très précis par une méthode rapide, et sans nécessiter un ajustement à l'origine de la courbe de dispersion.

La méthode des moments associée à ces modèles au fonctions delta est donc encourageante pour l'étude des vibrations des surfaces cristallines libres. Elle doit s'avérer utile pour prévoir simplement des instabilités de surface (modes de vibration pour lesquels ω^2 devient négatif) conduisant à des reconstructions.

2.2 Vibrations localisées d'une couche d'atomes adsorbés.

A. Présentation du modèle.

Etudions maintenant le cas d'une couche plane d'atomes adsorbés en prenant le modèle de cristal de MONTROLL-POTTS [19], déjà utilisé par ces auteurs dans l'étude des défauts ponctuels à l'intérieur des cristaux.

Il s'agit d'un modèle de cristal cubique simple d'atomes de masse M , distants de a , avec interactions centrales entre premiers voisins. La couche d'atomes adsorbés est simulée par la couche extrême du demi-cristal, où seule la masse des atomes est changée. Nous supposons que la position d'équilibre d'un atome adsorbé est la même que celle qu'occuperait un atome du cristal parfait infini, et que les constantes de forces ont la même valeur en surface et à l'intérieur du cristal.

Il est bien connu que ce modèle est en désaccord avec la théorie de l'élasticité, et que les conditions d'invariance

de l'énergie potentielle lors d'une rotation infinitésimale du solide ne sont pas satisfaites [22].

Néanmoins la symétrie de translation le long de la surface est conservée et on peut s'attendre avec ce modèle à obtenir une bonne approximation des grandeurs physiques [23-24]. Nous traitons encore comme une perturbation la présence d'une couche adsorbée.

Notons encore qu'une augmentation de la constante de force en surface peut être simulée physiquement par une diminution de la masse des atomes adsorbés, et inversement.

B. Matrices Dynamiques et de perturbation.

Nous procédons comme en II pour obtenir les équations du mouvement (26). Appelant β la constante de force entre premiers voisins, M la masse des atomes du cristal infini et M' la masse des atomes adsorbés nous aurons alors, en conservant les notations précédentes :

_ Matrice dynamique du cristal non perturbé :

$$D_0(\varphi_1, \varphi_2) = \frac{\beta}{M} \begin{pmatrix} 5 - 2\cos\varphi_1 - 2\cos\varphi_2 & -1 & 0 \\ -1 & 6 - 2\cos\varphi_1 - 2\cos\varphi_2 & -1 \\ 0 & -1 & 6 - 2\cos\varphi_1 - 2\cos\varphi_2 \end{pmatrix} \quad (34)$$

_ Matrice du cristal perturbé :

$$D(\varphi_1, \varphi_2) = \beta \begin{pmatrix} \frac{1}{M'}(5 - 2\cos\varphi_1 - 2\cos\varphi_2) & \frac{1}{M'} & 0 \\ -\frac{1}{M} & \frac{1}{M}(6 - 2\cos\varphi_1 - 2\cos\varphi_2) & \frac{1}{M} \\ 0 & -\frac{1}{M} & \frac{1}{M}(6 - 2\cos\varphi_1 - 2\cos\varphi_2) \end{pmatrix} \quad (35)$$

— Matrice de Perturbation :

$$V = D - D_0 = \begin{pmatrix} 5 - 2\cos\varphi_1 - 2\cos\varphi_2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left(\frac{\beta}{M'} - \frac{\beta}{M} \right) \quad (36)$$

C. Moments et Etats localisés.

Le calcul des moments $\delta\psi_p$ s'effectue par (12)

$$\delta\psi_1 = \beta \left(\frac{1}{M'} - \frac{1}{M} \right) (5 - 2\cos\varphi_1 - 2\cos\varphi_2) \quad (37)$$

$$\delta\psi_2 = \beta^2 \left(\frac{1}{M'} - \frac{1}{M} \right) \left\{ \left(\frac{1}{M'} + \frac{1}{M} \right) (5 - 2\cos\varphi_1 - 2\cos\varphi_2)^2 + \frac{2}{M} \right\} \quad (38)$$

Pour simplifier, nous effectuons les changements de variables

$$X = 3 - \cos\varphi_1 - \cos\varphi_2 \quad (39)$$

$$\alpha = \frac{M' - M}{M}$$

Alors nous obtenons :

$$\delta\psi_1 = \frac{\beta}{M} \frac{-\alpha}{1+\alpha} (2X - 1) \quad (40)$$

$$\delta\psi_2 = \left(\frac{\beta}{M} \right)^2 \frac{-\alpha}{1+\alpha} \left\{ \frac{2+\alpha}{1+\alpha} (2X-1)^2 + 2 \right\}$$

Rappelons [23] que

$$\omega^2(\mathbf{k}) = 2 \frac{\beta}{M} (3 - \cos\varphi_1 - \cos\varphi_2 - \cos\varphi_3) \quad (41)$$

et donc la valeur maximum de $\omega^2(\mathbf{k})$ est :

$$\omega_{\text{MAX}}^2 = 12 \frac{\beta}{M} \quad (42)$$

Nous allons présenter les résultats donnant $\omega_{\text{loc}}/\omega_{\text{MAX}}$ dans les cas $M' = \frac{M}{2}$ et $M' = 2M$, pour les points de la zone de

Brillouin situés sur le chemin ($\Gamma M R \Gamma$). (figure 3), en vue de comparer nos valeurs à celles de la référence [23].

Atomes adsorbés lourds

$$M' = 2 M, \quad \alpha = 1, \text{ (voir figure 6).}$$

Premier modèle (à deux moments).

Il est intéressant dans la mesure où il permet d'espérer voir "sortir" des états localisés de la bande de volume. Eq. (15).

Second modèle (à deux moments avec ajustement) (Eq. (18))

La condition $\omega_{Loc} = 0$ pour $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$ fournit la valeur suivante :

$$\left(\frac{\omega''^2 - \omega'^2}{2} \right)^2 = \frac{3}{2} \left(\frac{\beta}{M} \right)^2$$

La courbe de dispersion obtenue par (18) et (42) fournit une approximation à 1 % près environ par rapport à celle calculée par la méthode des fonctions de Green. Pour $M' = 2 M$ nous obtenons comme valeur numérique exacte de la fréquence localisée :

$$\left(\frac{\omega_{Loc}}{\omega_{Max}} \right)^2 = \frac{1}{24} \left(2X-1 - \frac{1}{2X-1} \right) \quad (43)$$

Ce même modèle fournit, dans le cas d'une couche d'atomes adsorbés lourds ($M' > M$) (α positif) la relation suivante où α intervient explicitement :

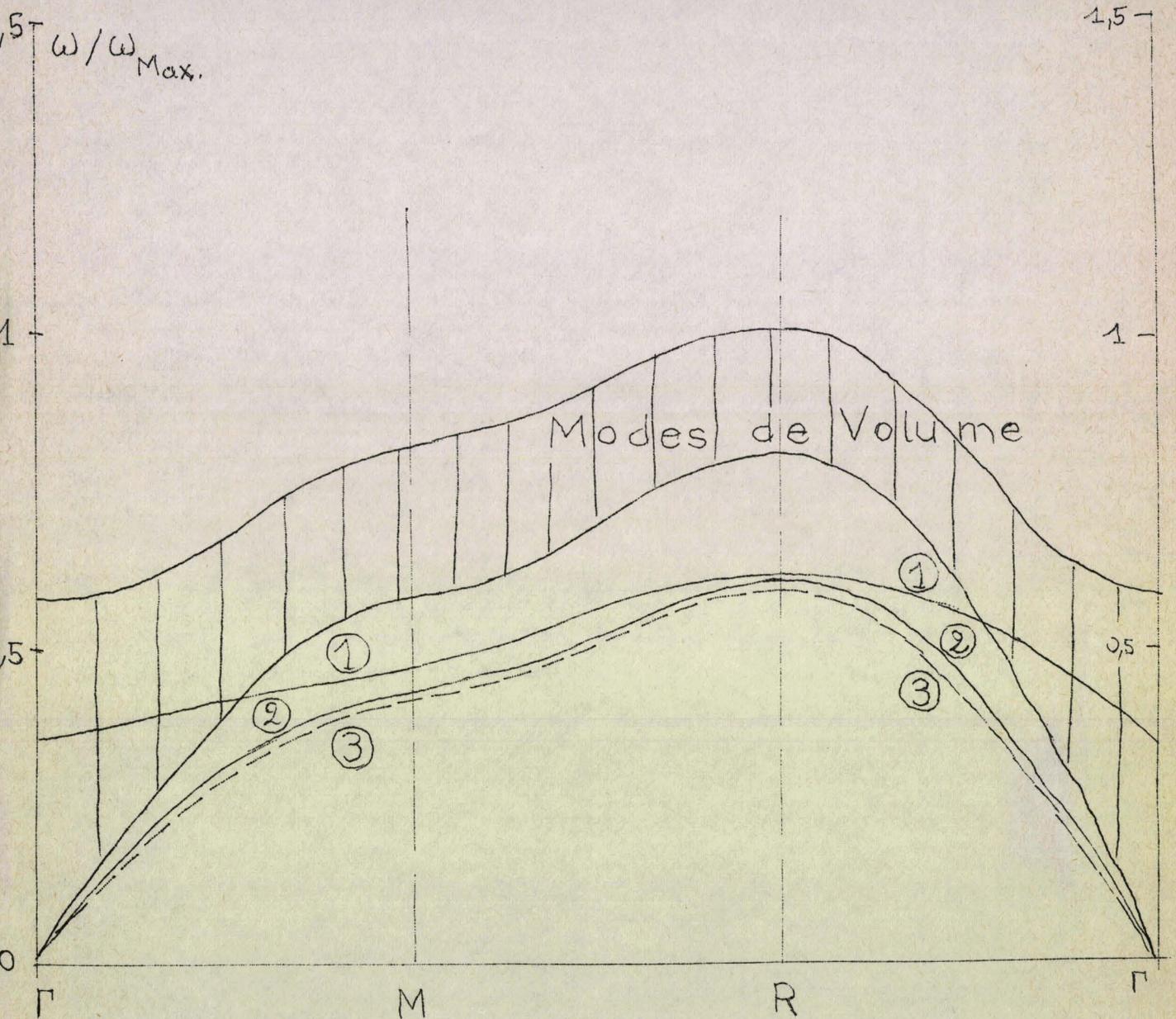
$$\left(\frac{\omega_{Loc}}{\omega_{Max}} \right)^2 = \frac{1}{12(1+\alpha)} \left(2X-1 - \frac{1}{2X-1} \right) \quad (44)$$

Si M' augmente, α augmente, et la courbe de dispersion s'aplatit sur l'axe des abscisses, ce à quoi on peut s'attendre physiquement.

FIGURE 6.

Spectre de vibration d'atomes adsorbés de masse $M' = 2M$.

(1) premier modèle (2) second modèle (3) calcul par les fonctions de Green. Les points indiqués correspondent aux directions de propagation repérées sur la figure 3. (Zone de Brillouin.)



Atomes adsorbés légers.

$$M' = \frac{M}{2}, \quad \alpha = -\frac{1}{2} \quad . \text{ (voir figure 7).}$$

Second modèle.

Ici nous devons effectuer l'ajustement en haut de bande car les fréquences localisées sont supérieures aux fréquences de la bande de volume [23]. Pour $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$ on a :

$$\left(\frac{\omega_{Loc}}{\omega_{Max}} \right)^2 = \frac{1}{3} \quad (45)$$

Cette valeur portée dans l'équation $\omega_{Loc}^2 = \omega^2(0,0,\pi)$ (18), (41) fournit pour l'ajustement :

$$\left(\frac{\omega^{1/2} - \omega'^{1/2}}{2} \right)^2 = 2$$

Nous voyons sur la figure 7 que la courbe de dispersion des états localisés en surface a une meilleure concordance encore que dans le cas des atomes adsorbés lourds. (Au point R elles sont d'ailleurs confondues). Pour $M' = \frac{1}{2} M$ nous avons la relation suivant pour les valeurs de la fréquence localisée :

$$\left(\frac{\omega_{Loc}}{\omega_{Max}} \right)^2 = \frac{1}{6} \left(2X-1 + \frac{1}{2X-1} \right) \quad (46)$$

Pour $M' < M$, ($\alpha < 0$) nous aurons en général :

$$\left(\frac{\omega_{Loc}}{\omega_{Max}} \right)^2 = \frac{1}{12} \left\{ \frac{1}{1+\alpha} (2X-1) - \frac{1}{\alpha} \frac{1}{2X-1} \right\} \quad (47)$$

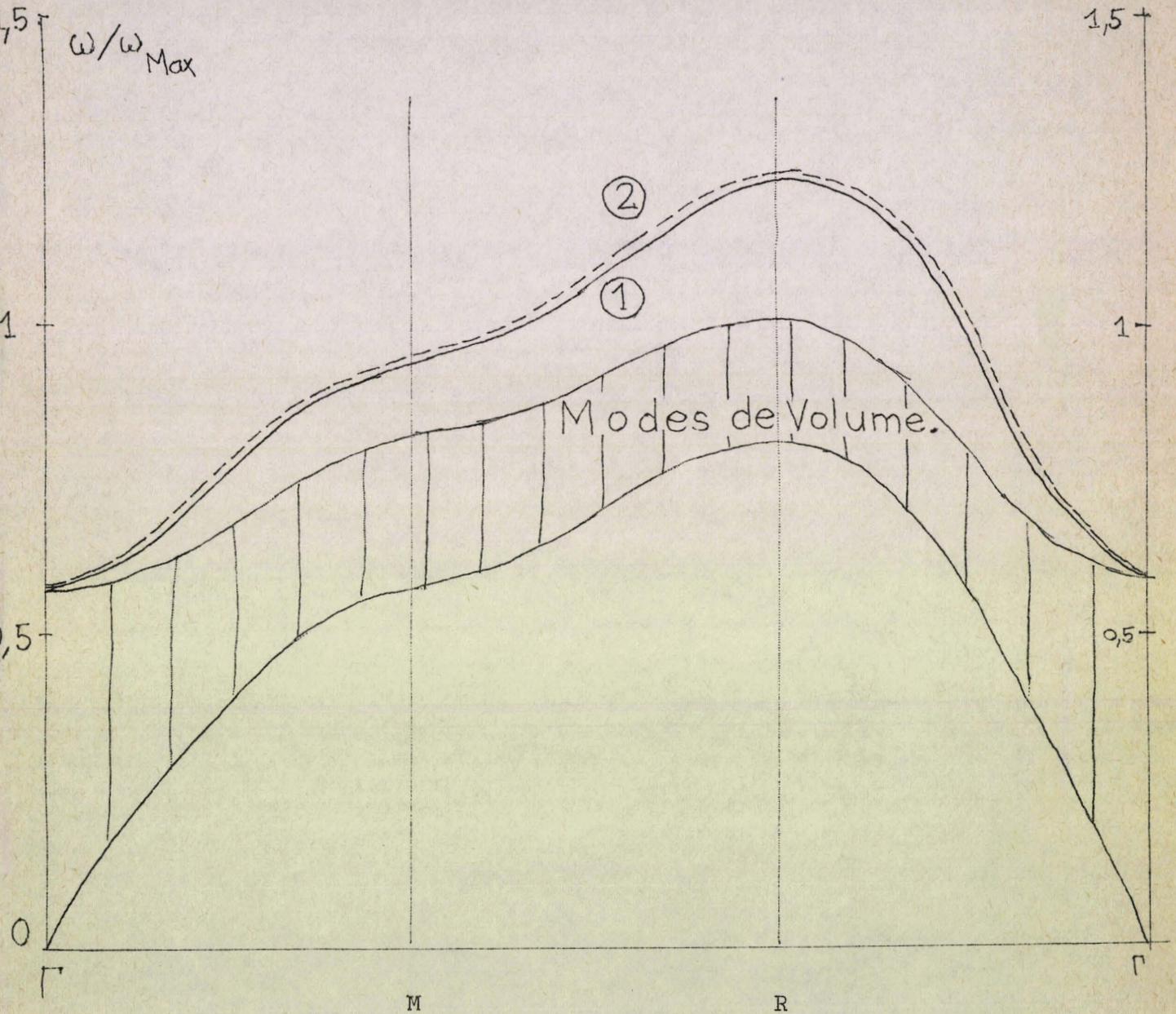
En particulier lorsque la masse de l'atome adsorbée diminue, α tend vers -1 et les valeurs de ω_{Loc} tendent vers l'infini, ce qui est physiquement cohérent.

FIGURE 7.

Spectre de vibration d'atomes adsorbés de masse $M'=M/2$.

(1) second modèle.(2) calculs par les fonctions de Green.

Les points indiqués correspondent aux direction de propagation repérées sur la figure 3.(Zone de Brillouin.)



Pente à l'origine.

Pour l'étude de la vitesse des ondes de Rayleigh, il est intéressant d'étudier la pente de la courbe de dispersion à l'origine. Pour les modes de volume, nous avons en tenant compte que $\varphi_3 = 0$ dans (41), et par (39)

$$\left(\frac{\omega}{\omega_{\text{Max}}}\right)_{\text{Vol}}^2 \simeq \frac{1}{6} (X-1) \quad (48)$$

En vue de poursuivre la comparaison avec les calculs exacts par les fonctions de Green, dans le cas $M' = 2M$, nous faisons par ailleurs un développement de (43) en fonction de $(X - 1)$ comme infiniment petit ; et nous obtenons pour les états localisés :

$$\left(\frac{\omega_{\text{Loc}}}{\omega_{\text{Max}}}\right)^2 \simeq \frac{1}{6} (X-1) - \frac{1}{6} (X-1)^2 \quad (49)$$

Posant enfin

$$\begin{aligned} \varphi^2 &= \varphi_1^2 + \varphi_2^2 \\ X-1 &\simeq \frac{1}{2} \varphi^2 \end{aligned} \quad (50)$$

nous aurons par différence :

$$\left(\frac{\omega}{\omega_{\text{Max}}}\right)_{\text{Vol}}^2 - \left(\frac{\omega_{\text{Loc}}}{\omega_{\text{Max}}}\right)^2 \simeq \frac{1}{24} \varphi^4 \quad (51)$$

Nous en déduisons que dans le cas précis qui nous intéresse les modes localisés à l'origine ne diffèrent des modes de volume en bas de bande que par des termes du second ordre en φ , ce qui est bien le résultat trouvé par la méthode des fonctions de Green [23].

Cependant, si nous étudions le cas général en développant (44), nous voyons que les termes en φ^2 ne s'annulent pas, et la concordance exacte avec le résultat

précédent n'est plus réalisée.

DISCUSSION.

Tenant compte du fait que le modèle de Montroll-Potts utilisé dans le cas de la vibration de la couche adsorbée est a-priori très simple, nous voyons que les modèles à deux moments pour les ondes de Rayleigh sortant de la bande de volume, fournissent des valeurs des courbes de dispersion satisfaisantes, comparativement à celles obtenues par les calculs employant la méthode des fonctions de Green.

Cependant la pente à l'origine de la courbe concorde parfaitement avec les autres calculs uniquement dans le cas précis d'atomes adsorbés lourds de masse double de celle des atomes du cristal.

Ce point particulier mériterait une étude plus détaillée, en vue d'obtenir un bon accord à la fois au voisinage de l'origine et dans le reste de la zone de Brillouin, pour des atomes adsorbés lourds de masse quelconque.

Le passage d'un modèle atomique à un modèle élastique permet d'ailleurs d'éviter cet inconvénient : [Appendice B] en effet nous pouvons avoir recours à un modèle élastique pour trouver la courbe de dispersion à l'origine. Nos modèles sont surtout intéressants dans la mesure où l'on peut déterminer avec une bonne précision tout le reste de la courbe de dispersion.

CHAPITRE 3

APPLICATIONS AUX VIBRATIONS D'IMPURETES LEGERES DANS DES CRISTAUX CUBIQUES DIATOMIQUES

Nous allons maintenant appliquer la méthode des moments au problème d'une impureté légère pour laquelle la fréquence localisée de vibration est supérieure à la fréquence longitudinale optique ω_{L_0} . Les modèles utilisés permettent de traiter non seulement le cas du défaut de masse, mais aussi d'introduire localement des changements de constantes de forces entre l'impureté et les atomes du cristal qui l'entourent. Nous évaluerons ces changements d'après les valeurs expérimentales des modes localisés. Nous nous limiterons aux cas des cubiques du type zinc-Blende (Zn S) ou aux halogénures alcalins (NaCl).

Pour traiter la validité de nos modèles nous ferons, dans les deux premières parties de ce chapitre, une comparaison précise entre nos résultats et ceux déterminés par la méthode des fonctions de green pour les réseaux diatomiques avec un simple changement de masse (chaîne linéaire - Cubiques Zinc-Blende).

Nous verrons ensuite comment déterminer les changement de

constantes de forces pour ces systèmes, et dans la troisième partie nous discuterons le cas du centre U dans les halogénures alcalins.

3.1 Impureté dans une chaîne linéaire.

Nous allons d'abord comparer nos résultats à ceux de la méthode exacte. Dans ce but nous commencerons par étudier le problème d'une impureté ponctuelle constituée par un défaut de masse dans une chaîne linéaire diatomique, en tenant compte des interactions jusqu'aux seconds voisins.

A. La méthode des fonctions de green.

Notons $0, 1, 2, \dots, -1, -2, \dots$ les atomes dont les masses sont alternativement M_0, M_1 , et appelons a la distance interatomique. Les constantes de forces entre premiers voisins, seconds voisins du type M_0 , seconds voisins du type M_1 seront notées respectivement α, β, γ . Les équations du mouvement s'écrivent alors

$$M_0 \frac{d^2 u_0}{dt^2} = \alpha (u_1 + u_{-1} - 2u_0) + \beta (u_2 + u_{-2} - 2u_0) \quad (55)$$

$$M_1 \frac{d^2 u_1}{dt^2} = \alpha (u_2 + u_0 - 2u_1) + \gamma (u_3 + u_{-1} - 2u_1)$$

où u_n est le déplacement du $n^{\text{ième}}$ atome.

On peut alors mettre u_{2n} et u_{2n+1} sous la forme :

$$u_{2n} = U_0 \exp i (\omega t - 2n\varphi) \quad (56)$$

$$u_{2n+1} = U_1 \exp i [\omega t - (2n+1)\varphi]$$

$$\varphi = ka$$

de sorte que le système (55) prend la forme (1) avec

$$D = \begin{pmatrix} \frac{2\alpha + 4\beta \sin^2 \varphi}{M_0} & \frac{-2\alpha \cos \varphi}{\sqrt{M_0 M_1}} \\ \frac{-2\alpha \cos \varphi}{\sqrt{M_0 M_1}} & \frac{2\alpha + 4\gamma \sin^2 \varphi}{M_1} \end{pmatrix} \quad (57)$$

Les valeurs propres de D sont données par :

$$\omega^2 = A \pm \sqrt{B} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} A = \alpha \left(\frac{1}{M_0} + \frac{1}{M_1} \right) + 2 \left(\frac{\beta}{M_0} + \frac{\gamma}{M_1} \right) \sin^2 \varphi \\ B = A^2 - \frac{1}{M_0 M_1} \left[2\alpha(2\alpha + 4\beta + 4\gamma) \sin^2 \varphi + 16\beta\gamma \sin^4 \varphi \right] \end{cases} \quad (58)$$

D'autre part les fonctions de green relatives aux sites n et n' s'écrivent :

$$G(n, n', \omega^2) = \sum_{j=1}^2 \sum_k \frac{U_j(n, k) U_j(n', k) \exp i a k (n - n')}{\omega^2 - \omega_j^2(k)} \quad (59)$$

où les U_j sont les amplitudes des vibrations u_j .
Nous allons introduire les paramètres :

$$\eta = \frac{M_0}{M_1} ; \quad \lambda = \frac{\beta}{\alpha} ; \quad \lambda' = \frac{\gamma}{\alpha} \quad (60)$$

et considérer deux cas :

Premier cas. $\lambda = \lambda' = 0$. C'est le cas d'une chaîne linéaire diatomique dans laquelle on ne tient compte que des interactions aux premiers voisins. Le calcul de G est alors analytique et l'on trouve :

$$G(0, 0, x) = \left(\frac{x - 2a_1}{x - 2a_0} \right)^{1/2} \left\{ x^2 - 2(a_0 + a_1)x \right\}^{-1/2} \quad (61)$$

$$a_0 = \frac{\alpha}{M_0} , \quad a_1 = \frac{\alpha}{M_1} , \quad x = \omega^2 .$$

Deuxième cas. $\lambda \neq 0, \lambda' = \lambda$. Si nous tenons compte des interactions aux seconds voisins le calcul n'est pas simple car (59) s'écrit sous la forme

$$G(0,0,x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{A + B \cos 2\varphi}{C + D \cos 2\varphi + E \cos^2 2\varphi} d\varphi \quad (62)$$

où A, B, C, D, E dépendent de $x, \alpha, \beta, M_0, M_1$.

Le calcul de cette intégrale est parfois possible; on ne trouve plus x d'une façon explicite comme dans le premier cas : il est nécessaire d'avoir recours à un calcul numérique. On a donc avantage à intégrer numériquement (62) directement. Si maintenant nous remplaçons l'atome 0 de masse M_0 par un atome de masse M' , nous créons une perturbation V , et il est bien connu [25-26] que les modes localisés sont solution de l'équation :

$$\det [I - VG] = 0 \quad (63)$$

Pour calculer V on ne considère dans les équations du mouvement que les éléments de matrice se rapportant au site 0, et de la forme :

$$D_{00} = \frac{2\alpha + 2\beta}{M_0} \quad (64)$$

Cet élément devient :

$$D'_{00} = D_{00} + \left(1 - \frac{M'}{M_0}\right) \omega^2 \quad (65)$$

En notant ε le défaut de masse

$$\varepsilon = 1 - \frac{M'}{M_0} \quad (66)$$

on voit que :

$$V = \varepsilon \omega^2 \quad (67)$$

On trouve alors par (63), en notant ω_G la fréquence localisée pour cette méthode :

Premier cas (premiers voisins)

$$\left(\frac{\omega_G}{\omega_L} \right)^2 = \frac{2 Z_0 + (1 - \varepsilon^2) Z_1 + \left[4 \varepsilon^2 Z_0^2 + (1 - \varepsilon^2)^2 Z_1^2 \right]^{1/2}}{2 (1 - \varepsilon^2) (Z_0 + Z_1)} \quad (68)$$

avec :

$$Z_0 = 2 \frac{\alpha}{M_0} ; \quad Z_1 = 2 \frac{\alpha}{M_1} ; \quad \omega_L^2 = Z_0 + Z_1 .$$

Observons au passage que dans le cas extrême où M_0 et M_1 deviennent égaux (chaîne monoatomique) cette expression se réduit à :

$$\left(\frac{\omega_G}{\omega_L} \right)^2 = \frac{1}{1 - \varepsilon^2} \quad (69)$$

qui est un résultat classique trouvé également par d'autres méthodes [20] .

Second cas. (seconds voisins).

Nous avons résolu numériquement le problème du calcul de (62) et nous avons porté les résultats sur la figure 8. Il faut remarquer que, même dans ce cas simple la méthode des fonctions de green n'a pas de solution analytique.

FIGURE 8 (A) .

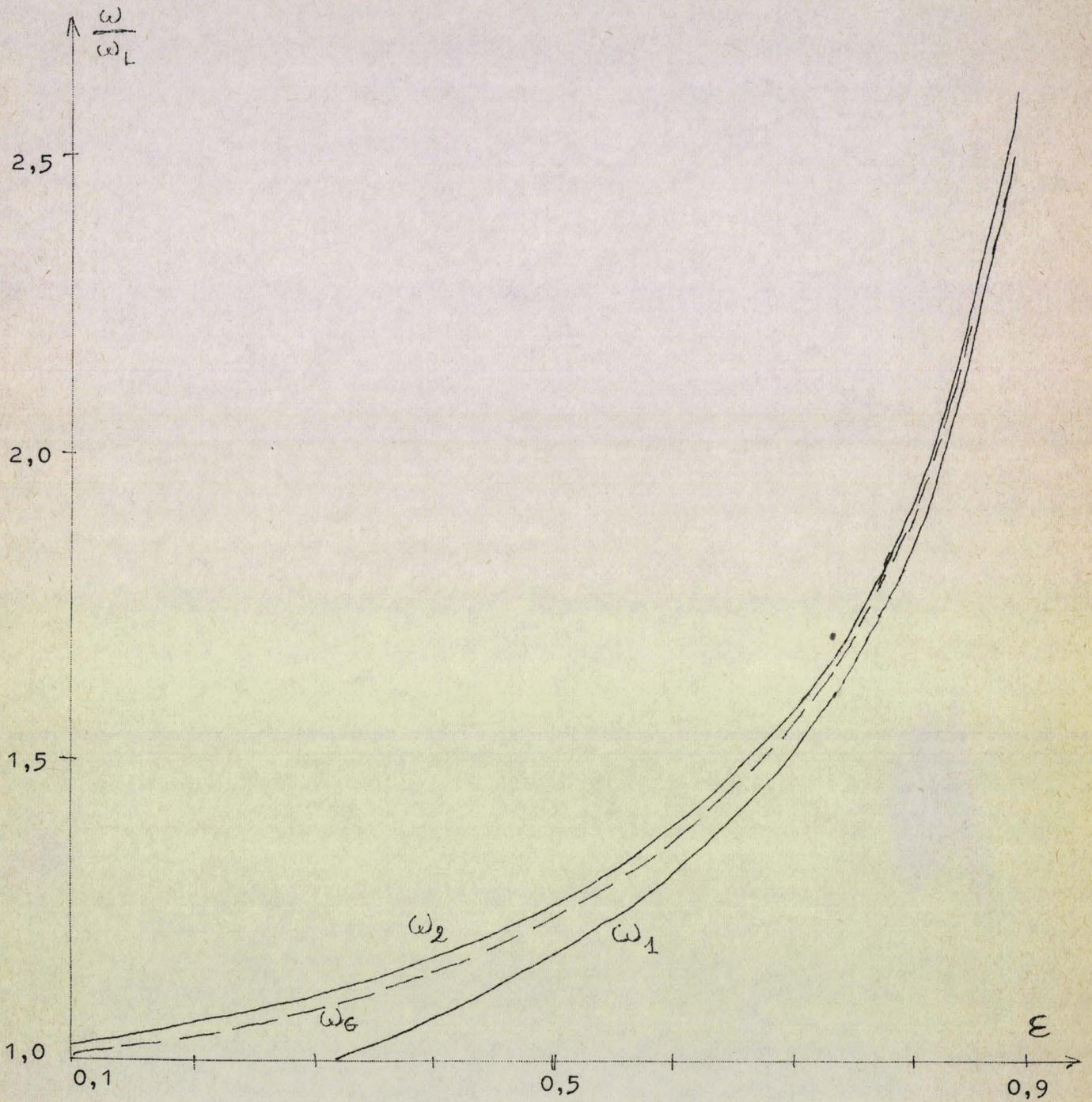
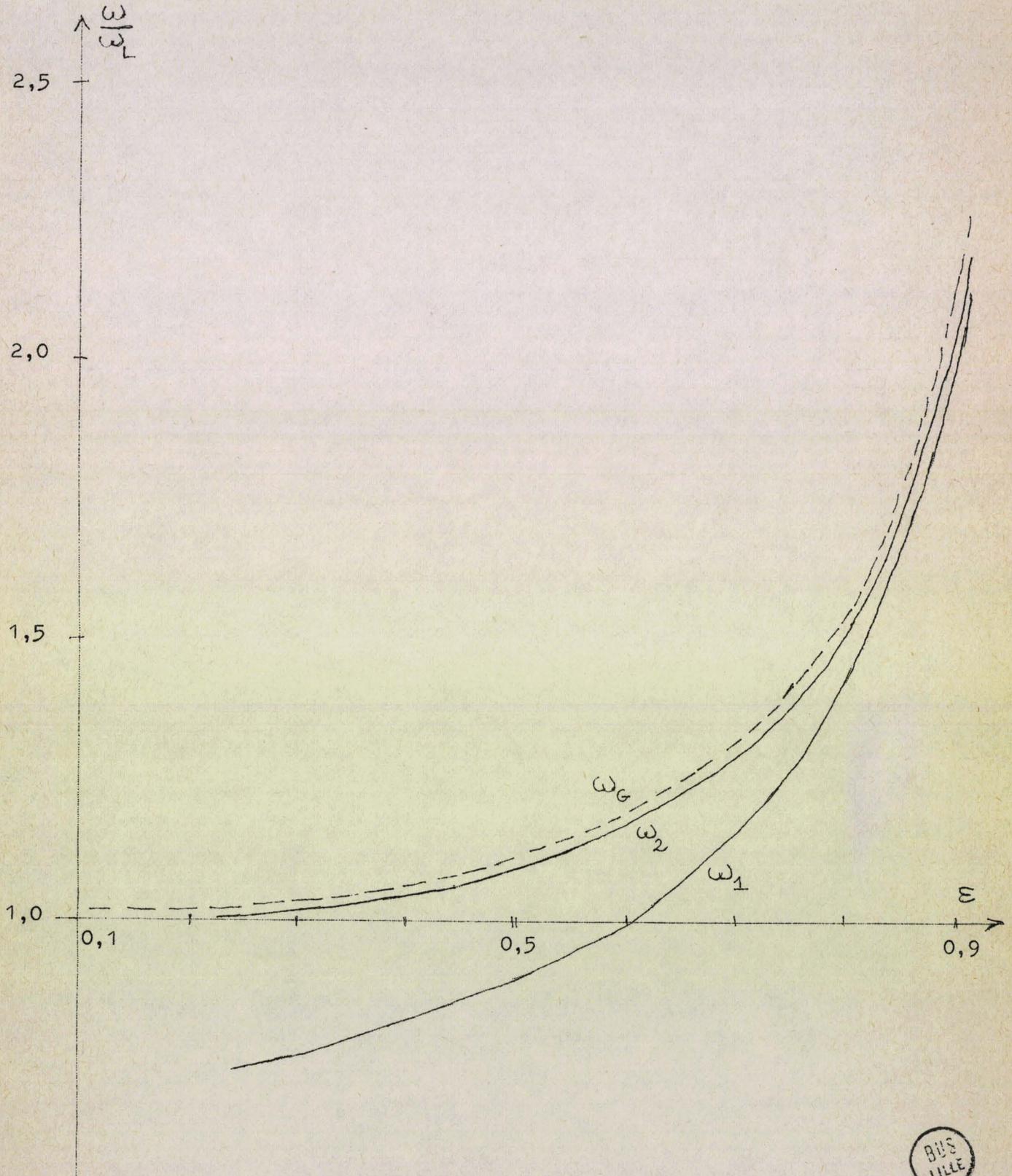
Chaîne Linéaire Diatomique avec $\eta = 0,5$; $\lambda = 0$.

FIGURE 8 (B).

Chaîne Linéaire Diatomique avec $\eta=2$; $\lambda=0,20$.



B. Résultats par la méthode des moments et discussion pour la chaîne linéaire.

Nous allons maintenant calculer les expressions approchées du mode localisé en utilisant (15) et (22) pour ω_1 et ω_2 (premier et second modèles).

Pour calculer la valeur numérique de la fréquence cherchée on peut employer la technique des moments en utilisant pour V l'expression $\varepsilon \omega_{Loc}^2$ qui est exacte pour le mode localisé. (cf : § 1,3).

On peut alors écrire pour la chaîne linéaire avec un défaut de masse seul :

$$\begin{aligned} \delta \mu_1 &= \varepsilon \omega_{Loc}^2 \\ \delta \mu_2 &= \delta \mu_1 (\delta \mu_1 + 2 D_{00}) \end{aligned} \quad (70)$$

Dans le premier modèle où l'on note ω_1 la valeur de ω_{Loc} (15) on obtient :

$$\left(\frac{\omega_1}{\omega_L} \right)^2 = \frac{1 + \lambda}{1 + \eta} \cdot \frac{1}{1 - \varepsilon} \quad (71)$$

Dans le second modèle où l'on note ω_2 la valeur de ω_{Loc} (22) on obtient :

$$\left(\frac{\omega_2}{\omega_L} \right)^2 = \frac{1 + \varepsilon \frac{1 - \eta + 2 \lambda}{1 + \eta}}{1 - \varepsilon^2} \quad (72)$$

Les résultats correspondants sont tracés sur les figures 8 où on les compare aux valeurs exactes.

DISCUSSION.

Remarquons d'abord que pour $\lambda = 0$, $\eta = 1$
 (chaîne monoatomique avec interactions aux premiers voisins
 seulement) l'expression (72) se réduit à

$$\left(\frac{\omega_2}{\omega_L}\right)^2 = \frac{1}{1-\varepsilon^2} \quad (73)$$

ce qui est la valeur exacte fournie par la méthode des fonctions
 de green [27]. Par contre ce fait ne se produit pas avec le
 premier modèle.

Venons-en maintenant au cas plus général, et consi-
 dérons deux situations :

1°) Quand $\eta < 1$ (la masse légère est remplacée par M')
 nous avons toujours $\omega_1 < \omega_G < \omega_2$. Pour $\varepsilon \geq 0,9$ (M' petit)
 l'erreur relative $(\omega_1 - \omega_G)/\omega_G$ est toujours inférieure à
 2%. D'autre part lorsque ε décroît l'erreur augmente sensi-
 blement. L'erreur relative pour le second modèle, $(\omega_2 - \omega_G)/\omega_G$
 est toujours inférieure à 0,1% lorsque $\varepsilon \geq 0,9$, et cette
 erreur reste inférieure à 1,8% même lorsque ω_2 s'approche
 de la limite de bande ω_L .

2°) Quand $\eta > 1$ (la masse lourde est remplacée par M')
 l'erreur sur ω_1 s'accroît et la formule (71) devient une
 mauvaise approximation. Mais par ailleurs ω_2 fournit une valeur
 approchée avec une erreur de moins de 2% quand $\eta = 2$ et pour
 toutes les valeurs de ε . Quand $\varepsilon \geq 0,9$ l'erreur introduite
 par ω_2 est de 0,2% au maximum lorsque $0 < \lambda < 0,30$.

De tout cela on peut déduire une conclusion prélimi-
 naire : bien que les deux modèles employés fournissent a priori
 deux cas extrêmes, le second donne toujours une bonne approxima-
 tion sur toute l'étendue des valeurs de λ , dans le cas de la
 chaîne linéaire.

3.2 Application aux cubiques du type Zinc-Blende.

Les cristaux du type zinc blende sont des cubiques diatomiques (Ga P , Ga As , Zn S, Zn Se etc...) dont la structure s'apparente au cubique diamant dans lequel le premier atome (Zn) serait placé en (0,0,0) et sur un réseau cubique faces centrées et le second atome (S) en $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ sur un réseau cubique faces centrées déduit du précédent par translation. Un atome de type donné est au centre d'un tétraèdre régulier aux sommets duquel se trouvent ses quatre voisins de type opposé.

Lorsqu'un atome du volume est remplacé par une impureté, par exemple lorsque Al remplace Ga ou Zn, il apparaît une fréquence localisée d'autant plus élevée que la masse de l'impureté est faible devant les atomes du volume. On observe effectivement ces modes localisés par des mesures d'absorption infra-rouge [29-35] . Le calcul théorique de ces fréquences est basé sur différentes méthodes. Certains expérimentateurs utilisent une formule semi-empirique [36] :

$$\omega_i = A \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{\alpha.M_1} \right) \quad (74)$$

ω_i est le mode dû à l'impureté, M_i la masse de cette impureté, M_1 la masse de ses premiers voisins et A une constante qui dépend de la fréquence maximum optique ω_{L0} du cristal parfait, et α un paramètre qui dépend du cristal considéré.

D'autres essais ont été entrepris pour approcher plus théoriquement le problème, par exemple la méthode des fonctions de Green [37] ou un modèle moléculaire modifié [38] Comme les résultats sont donnés dans la référence [37] , pour le cas d'un pur défaut de masse et toutes les valeurs de ϵ nous allons donc disposer d'un test supplémentaire pour nos modèles, cette fois dans le cas de systèmes tridimensionnels et diatomiques.

Nous discuterons les résultats en montrant ensuite dans certains cas comment nos formules permettent de donner aisément une première idée du changement des constantes de forces au voisinage d'un défaut.

A. Les équations du mouvement.

Nous pouvons écrire les équations sous la forme (1) en tenant compte des interactions entre l'atome placé au site 0 et ses premiers et seconds voisins en considérant les matrices de constantes de forces et les propriétés de symétrie de la structure zinc-blende [39]. Notons a la constante du réseau. La matrice des constantes de forces entre les atomes voisins situés en $(0,0,0)$ et $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ peut s'écrire

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix} \quad (75)$$

Pour les seconds voisins $(0,0,0)$ et $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0)$ la matrice s'écrit :

$$\begin{pmatrix} \mu & \mu & 0 \\ \mu & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (76)$$

en supposant les interactions centrales et égales entre anions et cations. Il y a quatre premiers voisins et douze seconds voisins dans cette structure. Les seize matrices correspondantes sont donc (75) et (76) et celles qui s'en déduisent par les matrices de symétrie classiques pour la structure cubique zinc-blende. Finalement nous obtenons le terme intra-atomique D_{00} sous la forme :

$$D_{00} = \frac{4\alpha + 8\mu}{M_0} \quad (77)$$

Les constantes α, β, μ peuvent se déduire [40] des constantes élastiques C_{11}, C_{12}, C_{44} et des expressions des fréquences optiques ω_{T_0} et ω_{L_0} dans la limite des grandes longueurs d'ondes [41] par les formules suivantes :

$$\begin{aligned}
 C_{11} &= \frac{\alpha + 8\mu}{2\pi_0} + 0,1255 Z \\
 C_{12} &= \frac{2\beta - \alpha + 4\mu}{2\pi_0} - 1,324 Z \\
 C_{44} &= \frac{\alpha + 4\mu}{2\pi_0} - 0,063 Z - \frac{\left(2,519 \frac{Z}{\pi_0} - \frac{\beta}{\pi_0^2}\right)^2}{\frac{2\pi}{\pi_0^3} - \frac{2\pi}{3} \frac{Z}{\pi_0^2}} \\
 \omega_{L_0}^2 &= \frac{1}{M} \left(4\alpha + \frac{8\pi}{3} \frac{e^2 \pi_0^2}{V_a} \right) \\
 \omega_{T_0}^2 &= \frac{1}{M} \left(4\alpha - \frac{4\pi}{3} \frac{e^2 \pi_0^2}{V_a} \right)
 \end{aligned} \tag{78}$$

où nous avons posé

$$\pi_0 = \frac{a}{2} ; \quad Z = \frac{\pi_0^2 e^2}{2\pi_0^4} ; \quad \frac{1}{M} = \frac{1}{M_0} + \frac{1}{M_1}$$

V_a est le volume de la cellule unité y étant la charge ionique effective.

On a en réalité cinq équations à quatre inconnues à résoudre. Le système se résout numériquement de façon approchée par la méthode des moindres carrés [41 - 42] .

B. Comparaison de nos résultats approchés avec les résultats exacts.

Un traitement tout à fait semblable au cas de la chaîne linéaire à l'aide de (77) donne immédiatement :

$$\begin{aligned}
 \omega_1^2 &= \frac{4\alpha + 8\mu}{M_0 (1-\epsilon)} \\
 \omega_2^2 &= \frac{\omega_{L_0}^2}{1+\epsilon} + \frac{2\epsilon}{1-\epsilon^2} \cdot \frac{4\alpha + 8\mu}{M_0}
 \end{aligned} \tag{79}$$

M_0 est la masse de l'atome remplacé et ε le défaut de masse.

Nous avons effectué les calculs pour

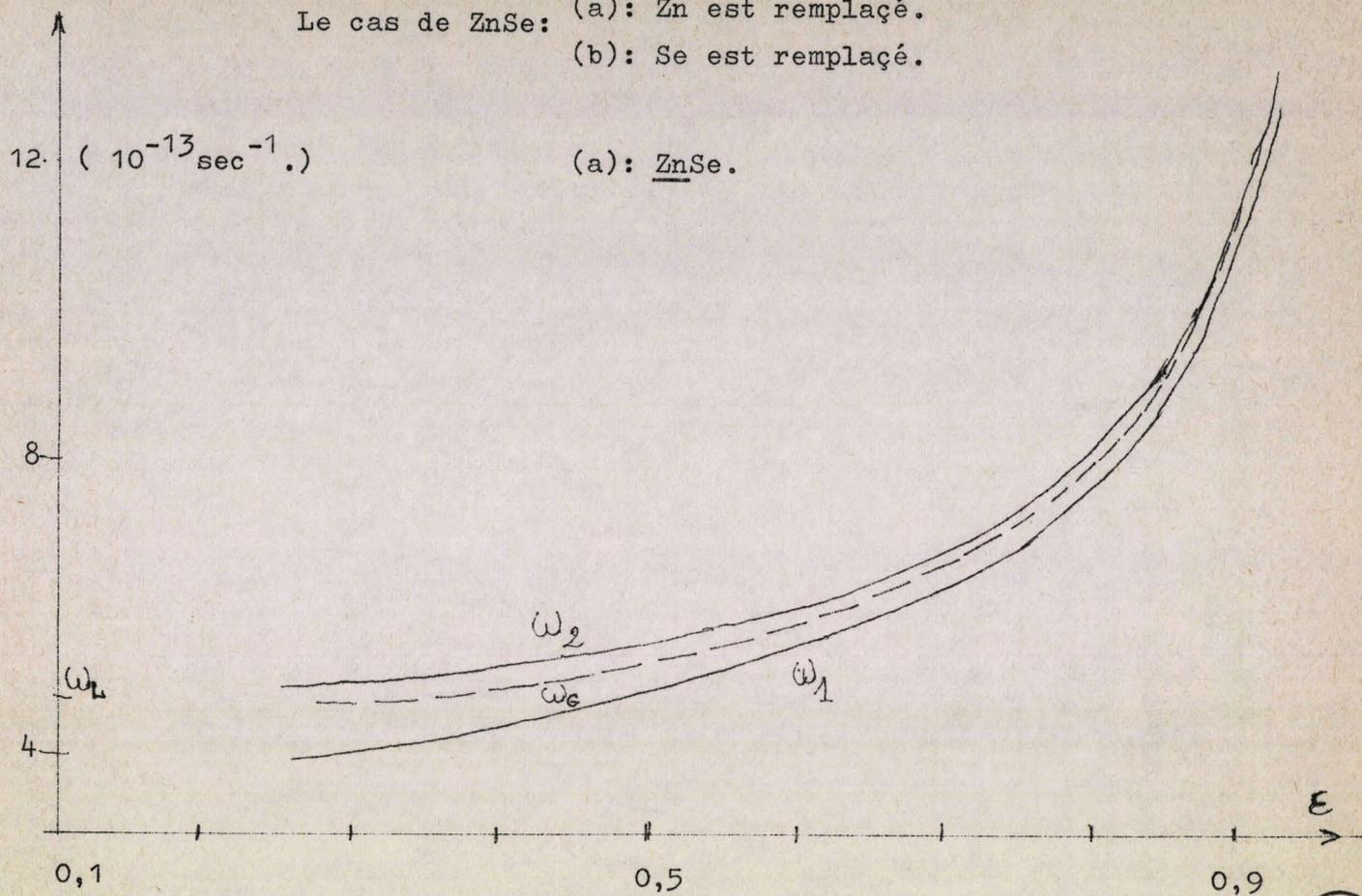
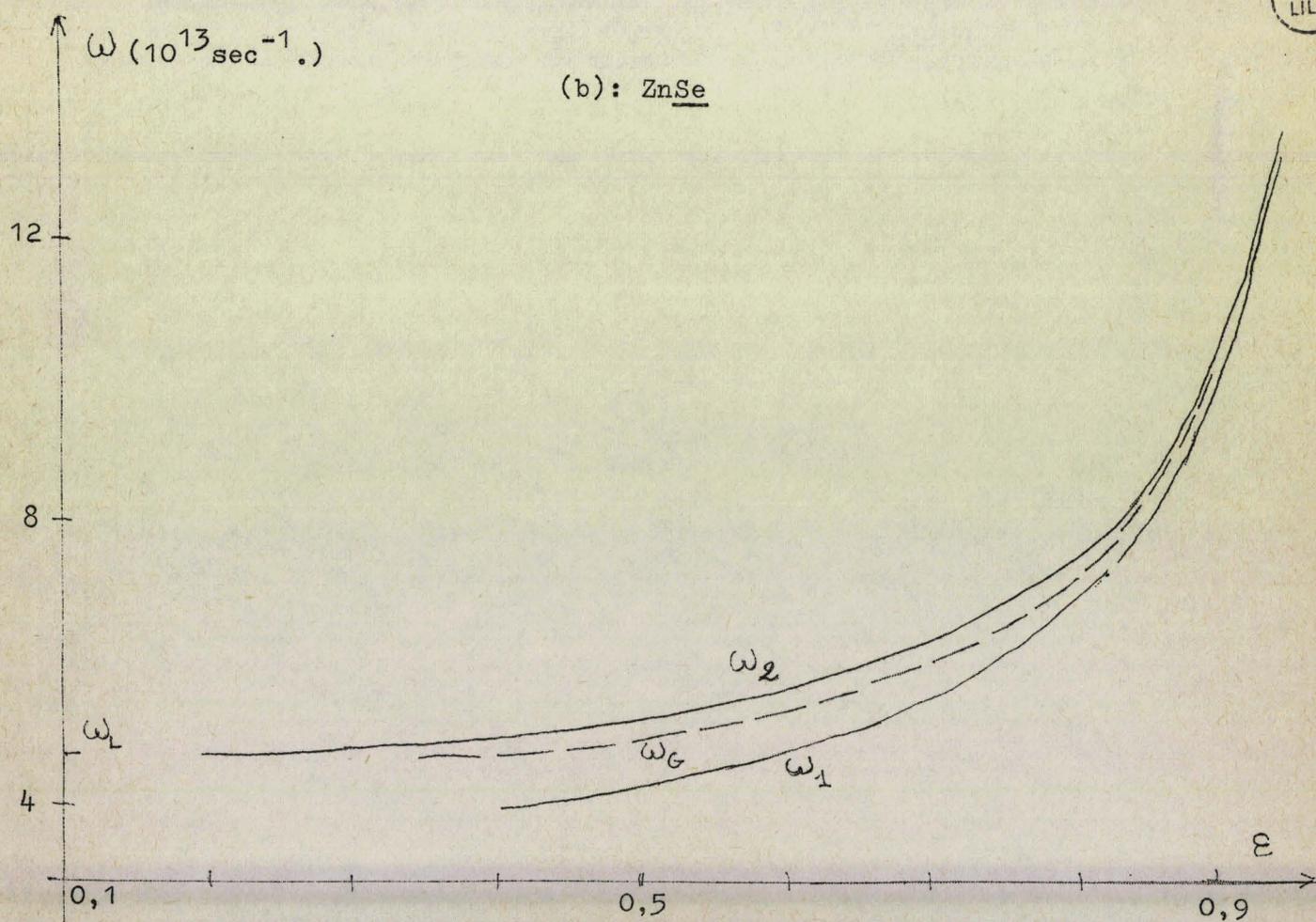
GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, AlSb, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe, HgTe, SiC

ε variant de 0,05 à 0,95 et M_0 étant la masse du premier ou du second atome du cristal considéré. Nous en présentons quelques cas les plus caractéristiques sur les figures 9 et 10.

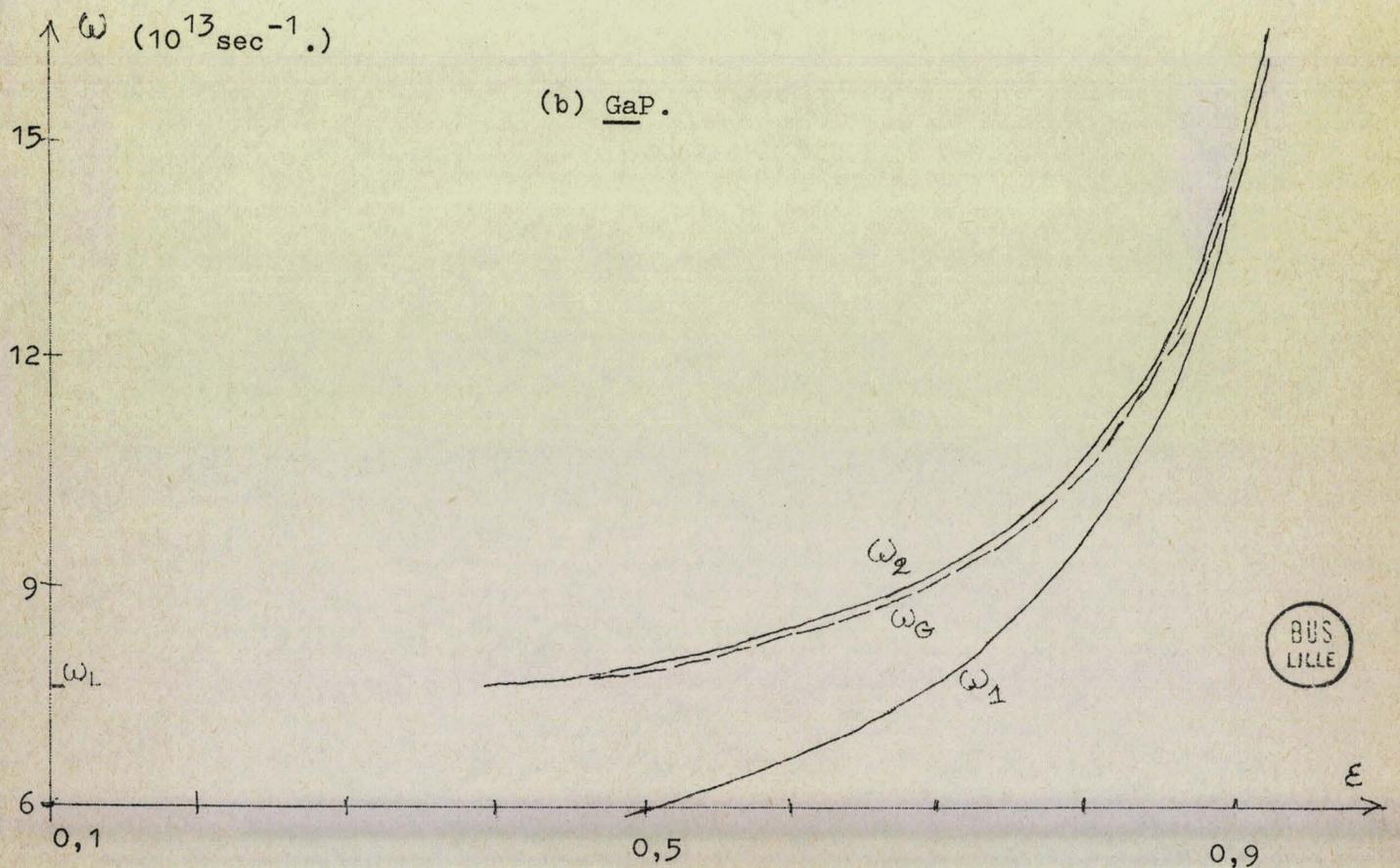
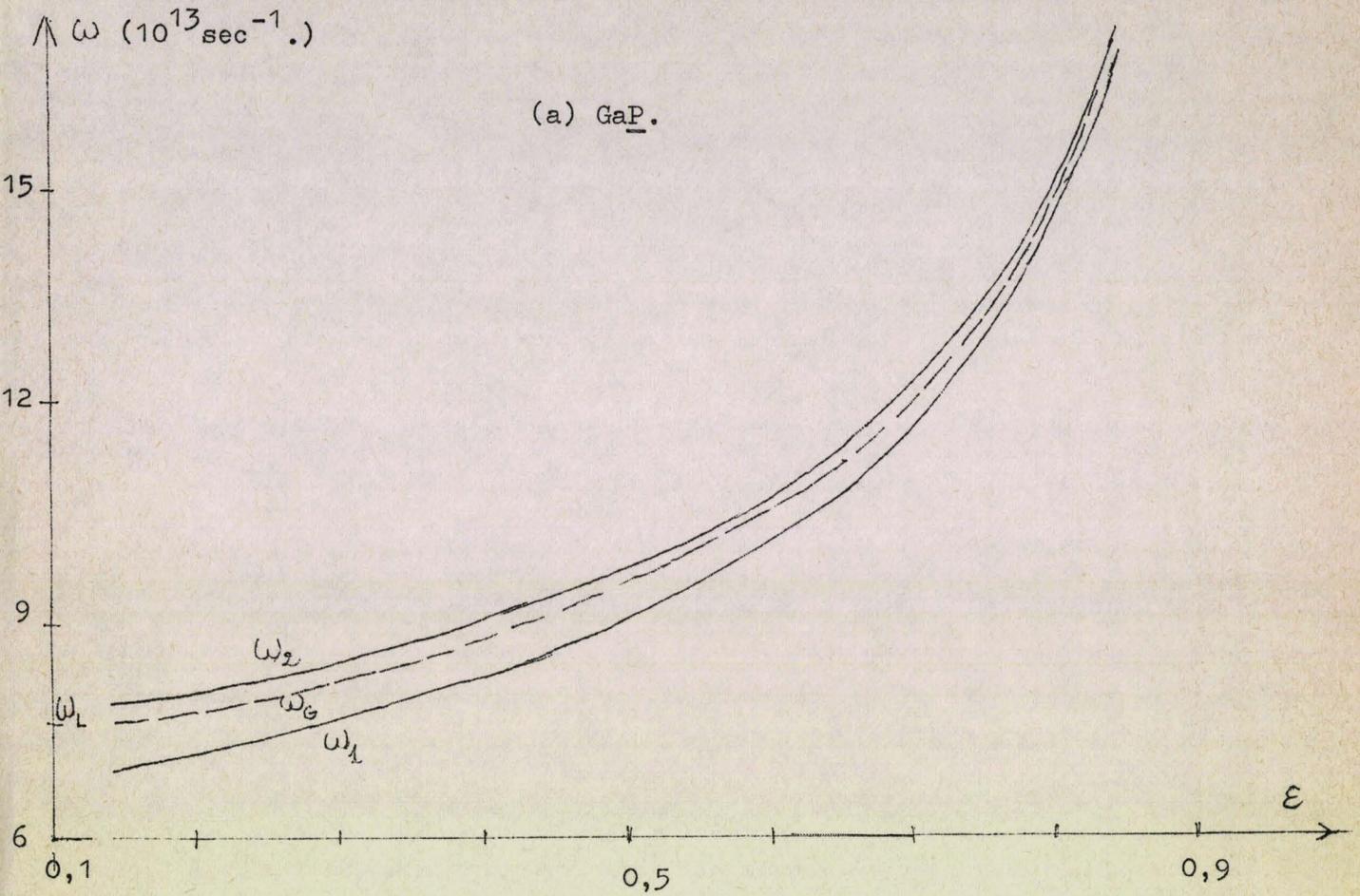
Les résultats exacts pour $\omega_G(\varepsilon)$, calculés par la méthode des fonctions de green ont été présentés par GAUR et al [37] et nous pouvons donc comparer nos valeurs approchées ω_1 et ω_2 avec les leurs [42].

FIGURE 9.

Le cas de ZnSe: (a): Zn est remplacé.
(b): Se est remplacé.

BUS
LILLE

Le cas de GaP : (a) : P est remplacé. $M_0/M_1=0,43$.
 (b) : Ga est remplacé. $M_0/M_1=2,2$.



Nous constatons que lorsque ε est grand (impureté légère) ω_1 et ω_2 sont très voisins de ω_G , par défaut et par excès respectivement. Les valeurs exactes des modes localisés sont donc situées entre nos valeurs ω_1 et ω_2 (79). Lorsque ε décroît, les valeurs $\omega_1(\varepsilon)$ obtenues par le premier modèle sont rapidement en désaccord avec les valeurs ω_G ; mais les valeurs corrigées ω_2 fournissent une bonne approximation. Il convient de distinguer trois cas :

1°) Lorsque les deux masses M_0 et M_1 sont du même ordre de grandeur nous avons $\omega_1 < \omega_G < \omega_2$, l'erreur maximum sur ω_2 étant à peu près 1 ou 2 pour cent suivant les cas.

2°) Lorsque $M_0 < M_1$, c'est à dire quand la masse légère est remplacée, l'accord entre ω_1 , ω_G et ω_2 est meilleur, et l'on peut voir que la moyenne $(\omega_1 + \omega_2)/2$ est pratiquement confondue avec la valeur exacte ω_G .

3°) Au contraire lorsque $M_0 > M_1$, c'est à dire lorsque la masse lourde est remplacée, le désaccord entre ω_1 (premier modèle) et ω_G augmente et le premier modèle ne présente plus d'intérêt. Par contre ω_2 est encore une bonne valeur approchée de la fréquence exacte et l'emploi du second modèle est donc justifié dans ce cas.

C. Modifications des constantes de forces.

Les données expérimentales sur les modes localisés de vibration dûs aux impuretés dans les cristaux cubiques de structure zinc-blende sont assez rares, et l'on ne peut donc pas encore parvenir à des conclusions générales. Cependant le cas de Al est intéressant dans la mesure où sept valeurs expérimentales sont disponibles [43-46]. Dans le tableau 5 nous donnons les valeurs de ω_L (limite de bande), ω_G (méthode des fonctions de green), ω_{exp} (valeurs expérimentales), ω_1 (premier modèle), ω_2 (second modèle).

Les différences entre ω_{exp} et les fréquences théo-

riques calculées pour un défaut de masse peuvent bien entendu s'interpréter comme étant causées par ^{des} variations locales des constantes de forces.

Pour en avoir une idée nous allons tenir compte uniquement du changement subi par le terme intra-atomique sur le site de l'impureté. Une telle description est d'autant plus exacte qu'elle s'applique à des états plus fortement localisés, mais elle donne aussi un ordre de grandeur du véritable changement des constantes de forces mises en jeu.

Pour simplifier appelons la constante $4\alpha + 8\mu$. Nous allons évaluer une nouvelle constante θ' de façon à faire coïncider ω_1 ou ω_2 avec ω_{exp} .

Dans le premier modèle on montre aisément que la nouvelle fréquence est :

$$\omega'_1 = \frac{\theta'}{(1-\epsilon) M_0} \quad (80)$$

et en égalant ω'_1 à la fréquence expérimentale ω_{exp} on obtient :

$$\left(\frac{\theta'}{\theta}\right)_1 = \left(\frac{\omega_{exp}}{\omega_1}\right)^2 \quad (81)$$

où ω_1 est la valeur obtenue pour le pur défaut de masse. (Appendice 3).

Nous obtenons pour le second modèle un rapport de constantes de forces donné par :

$$\left(\frac{\theta'}{\theta}\right)_2 = \frac{1}{D_{00}} \left\{ \frac{\omega_L^2}{2} - \epsilon \omega_{exp}^2 + \frac{1}{2} \left[(\omega_L^2 - 2\omega_{exp}^2)^2 + 4D_{00}(D_{00} - \omega_L^2) \right]^{1/2} \right\} \quad (82)$$

(cf. Appendice 3).

Les valeurs numériques de ces rapports sont dans le tableau 5. Pour utiliser (80) et (81) nous devons prendre garde que $(\omega_1 - \omega_G)/\omega_G$ ou $(\omega_2 - \omega_G)/\omega_G$ soient suffisamment petits devant $(\omega_{\text{exp}} - \omega_G)/\omega_G$ en vue d'obtenir des résultats significatifs pour le rapport θ'/θ .

1er cas.

Si Al remplace un atome du même groupe dans le tableau périodique des éléments (ici : Ga ou In) les valeurs dans le cas d'un défaut de masse uniquement sont très proches des valeurs expérimentales. En conséquence les changements de constantes de forces nécessaires pour filter les valeurs expérimentales et théoriques sont très faibles. Dans le tableau 5 nous donnons θ'/θ pour Al. Pour GaP et GaAs les résultats sont probablement très approximatifs car les erreurs relatives sur ω_1 et ω_2 sont plus grandes que $(\omega_{\text{exp}} - \omega_G)/\omega_G$. Mais par ailleurs $(\theta'/\theta)_2$ pour GaSb et InSb sont nettement dans le champ de validité et pourraient donc être utilisées comme des informations expérimentales du changement des constantes de forces qui intervient autour de Al dans ces systèmes.

2e cas.

Si Al remplace Zn, qui est un élément de la colonne précédente dans le tableau périodique, nos valeurs ω_2 sont supérieures à ω_G mais nettement inférieures à ω_{exp} . En conséquence il faut une forte modification de la constante de force θ ; (rapport 1,4 à 1,8). Les deux modèles donnent d'ailleurs des résultats similaires. Une méthode théorique plus détaillée serait sans doute utile pour donner une interprétation exacte de la décroissance de θ'/θ dans le tableau 5. De plus pour rendre le modèle plus cohérent, il serait nécessaire d'introduire des changements dans les forces interatomiques, reliés à $\theta' - \theta$.

Tableau 5

Fréquences des modes localisés de vibration pour Al (en 10^{13} sec^{-1}), et changements de constantes de forces. (L'atome remplacé est souligné)

	ω_L	ω_{exp}	ω_1	ω_2	ω_G	$(\theta'/\theta)_1$	$(\theta'/\theta)_2$
<u>Ga</u> P	7.59	8.34	6.86	8.45	8.32	1.48	0.93
<u>Ga</u> As	5.50	6.81	6.47	7.11	6.95	1.10	0.87
<u>Ga</u> Sb	4.25	5.97	5.99	6.32	6.27	0.99	0.86
<u>In</u> Sb	3.74	5.57	5.56	5.89	5.78	1.00	0.86
<u>Zn</u> S	6.61	8.25	5.63	7.14	6.83	2.14	1.80
<u>Zn</u> Se	4.77	6.76	5.32	5.94	5.67	1.61	1.45
<u>Zn</u> Te	3.87	5.89	5.26	5.26	5.17	1.40	1.32

3.3 Application au Centre U.

A. Discussion des formules analytiques.

Avant d'étudier le centre U proprement dit nous allons rappeler les principales caractéristiques des résultats obtenus jusqu'ici par les formules analytiques donnant ω_1 et ω_2 comme valeurs approchées de ω_G , dans le but de justifier au moins qualitativement l'emploi de ces formules pour notre problème.

- Si les deux atomes du cristal ont des masses comparables la valeur exacte ω_G est supérieure à ω_1 et inférieure à ω_2 tant pour la chaîne linéaire que pour les cristaux zinc-blende. Dans tous les cas ω_2 donne la meilleure approximation, $(\omega_2 - \omega_G)/\omega_G$ restant inférieur à 2 %, l'erreur maximum se produisant lorsqu'on se rapproche de la limite de bande ω_L . Cependant les valeurs de ω_1 ne sont pas trop mauvaises dans

ce cas, si bien que la moyenne $(\omega_1 + \omega_2)/2$ est meilleure que ω_2 .

- Au contraire si les deux atomes du cristal ont des masses différentes, il faut considérer d'abord le cas où l'impureté remplace la masse la plus légère. Les deux fréquences restent de bonnes approximations avec toutefois un avantage pour ω_2 , et la situation est typiquement la même que dans le cas de masses égales. Ensuite, dans le cas où l'impureté remplace la masse la plus lourde ω_2 devient de plus en plus proche de ω_G ; tandis que ω_1 n'est plus qu'une grossière approximation, sauf pour les états fortement localisés.

- Considérons d'abord le premier modèle, donnant la fréquence ω_1 . On peut montrer (Appendice 1) que cette valeur sous estime ω_G , et par une quantité qui dépend de V_2 , le second moment centré de $\delta n(\omega^2)$ dans la bande. On peut aussi montrer que cette erreur tend vers zéro lorsque ω_G tend vers l'infini. Le problème est donc de savoir pourquoi ω_1 n'est pas une bonne valeur dans le cas où l'impureté remplace la masse lourde. On peut tenter d'expliquer ce fait qualitativement en utilisant les fonctions de green intraatomiques, se rapportant au site 0 : $G_{00}(\omega^2)$. On sait que l'état localisé s'obtient graphiquement par l'intersection de la courbe $G_{00}(\omega^2)$ avec la courbe $(\epsilon \omega^2)^{-1}$. Pour les systèmes zinc-blende avec des masses comparables la partie réelle de G_{00} présente un pic élevé au voisinage de ω_L , et dû à la bande optique, et un maximum plus faible dû à la bande acoustique. Pour des défauts de masses faibles, on perd approximativement un état dans la bande optique et aucun dans la bande acoustique : dans ce cas limite V_2 reste petit et ω_1 fournira donc une bonne valeur approchée. Pour les systèmes avec des masses distinctes, si l'on remplace l'atome léger, la partie optique de la fonction de green augmentera et en même temps cela se traduira par une décroissance de la partie acoustique. Ici l'argument précédent reste valable, et il est quasi-certain que l'approximation par ω_1 devient meilleure du fait de l'accroissement du gap, qui rend plus étroite la bande optique et donc diminue V_2 . Mais si l'on

remplace l'atome lourd c'est la partie acoustique qui prend plus d'importance. Pour des petits défauts de masse on obtiendrait alors un état localisé dans le gap en perdant un état dans la bande acoustique; la situation est plus complexe à décrire. La valeur de V_2 devient appréciable et donc aussi l'erreur sur ω_1 .

- Si nous considérons à présent ω_2 , les conclusions précédentes ne s'appliquent plus, car dans le second modèle les deux fonctions delta employées tiennent compte d'une façon appréciable de l'étalement de $\delta n(\omega^2)$ et donc de la correction apportée par V_2 au premier modèle. Généralement cette correction est sur estimée du fait que nous avons imposé à ces deux fonctions delta d'être aux bords extrêmes 0 et ω_L . Dans le cas où la masse lourde est remplacée, le modèle 2 est sûrement plus approprié que le modèle 1 pour tenir compte de la situation plus complexe à laquelle on aboutit, et il n'est pas surprenant que ω_2 reste quand même une bonne approximation de la vraie valeur ω_G dans tous les cas envisagés.

B. Le Centre U traité comme un pur défaut de masse.

Dans les cristaux cubiques diatomiques du type NaCl la substitution d'union H^- ou D^- à la place d'union Cl^- donne naissance à un mode localisé de haute fréquence [47]. Il est bien connu que ce mode localisé est trois fois dégénéré [27][48] et que l'on peut donc traiter chaque composante séparément.

En vue de calculer les constantes de forces nous tenons compte, d'après KELLERMANN [49]

- a) des interactions coulombiennes entre anions et cations
- b) des interactions à courte portée entre un atome et ses plus proches voisins.

On trouve alors [50] que la constante de force intra-atomique α de la matrice dynamique D peut s'écrire simplement sous la forme :

$$\alpha = 6 \frac{R_0}{K} \quad (83)$$

où R_0 est la distance entre premiers voisins, et K la valeur expérimentale du coefficient de compressibilité.

Par les mêmes considérations que précédemment on trouve pour le premier modèle :

$$\omega_1^2 = \frac{\alpha}{M_0(1-\epsilon)} \quad (84)$$

où M_0 est la masse de l'atome remplacé et ϵ le défaut de masse. De même nous obtenons pour le second modèle :

$$\omega_2^2 = \frac{\omega_L^2}{1+\epsilon} + \frac{2\epsilon}{1-\epsilon^2} \cdot \frac{\alpha}{M_0} \quad (85)$$

où ω_L est la fréquence du mode longitudinal optique.

Les valeurs numériques correspondantes sont portées dans le tableau 6, où elles sont comparées aux valeurs expérimentales ω_{exp} , dans les deux cas : impuretés H^- et D^- . Nous avons utilisé les valeurs de R_0 , K , ω_L et ω_{exp} données dans les références [26,47,51-53] .

Tableau 6

Centre U - Valeurs numériques des fréquences des modes localisés dans le cas d'un pur défaut de masse. (en 10^{13} sec^{-1}).

	H^-			D^-		
	ω_1	ω_2	ω_{exp}	ω_1	ω_2	ω_{exp}
Na F	20.0	20.6	16.1	14.1	15.0	
K F	17.2	17.6	13.6	12.1	12.8	
Rb F	16.5	16.8	13.2	11.7	12.1	
Na Cl	16.4	16.7	10.7	11.6	11.7	7.6
K Cl	14.5	14.7	9.4	10.2	10.5	6.7
Rb Cl	14.1	14.3	8.9	10.0	10.2	
Na Br	15.2	15.4	9.3	10.7	11.1	
K Br	13.9	14.0	8.4	9.8	10.0	6.0
Rb Br	13.1	13.2	8.0	9.3	9.4	
Na I	13.3	13.5	8.1	9.4	9.7	
K I	12.5	12.6	7.2	8.8	9.0	5.2
Rb I	12.3	12.4	6.8	8.7	8.9	

C. Modifications des constantes de forces pour le centre U, et déviation par rapport à la loi en \sqrt{z} entre H^- et D^- .

Nous observons sur le tableau 6 que les fréquences calculées sont nettement supérieures aux valeurs expérimentales. Nous allons tâcher d'en tirer quelques conséquences pour les modifications de constantes de forces nécessaires pour faire coïncider ces valeurs. Nous calculons les rapports $(\alpha'/\alpha)_1$ et $(\alpha'/\alpha)_2$ pour H^- et D^- exactement comme^{en} (81) et (82). Les résultats sont dans le tableau 7, et uniquement pour le second modèle.

Si nous supposons, d'après FIESCHI [48] et TOSI [51] que le potentiel répulsif entre l'ion H^- et ses voisins a la même forme que dans le cristal parfait, c'est à dire :

$$\psi(R) = c^{\frac{1}{2}} \cdot \exp \frac{1}{\rho} (r_- + r_+ - R) \quad (86)$$

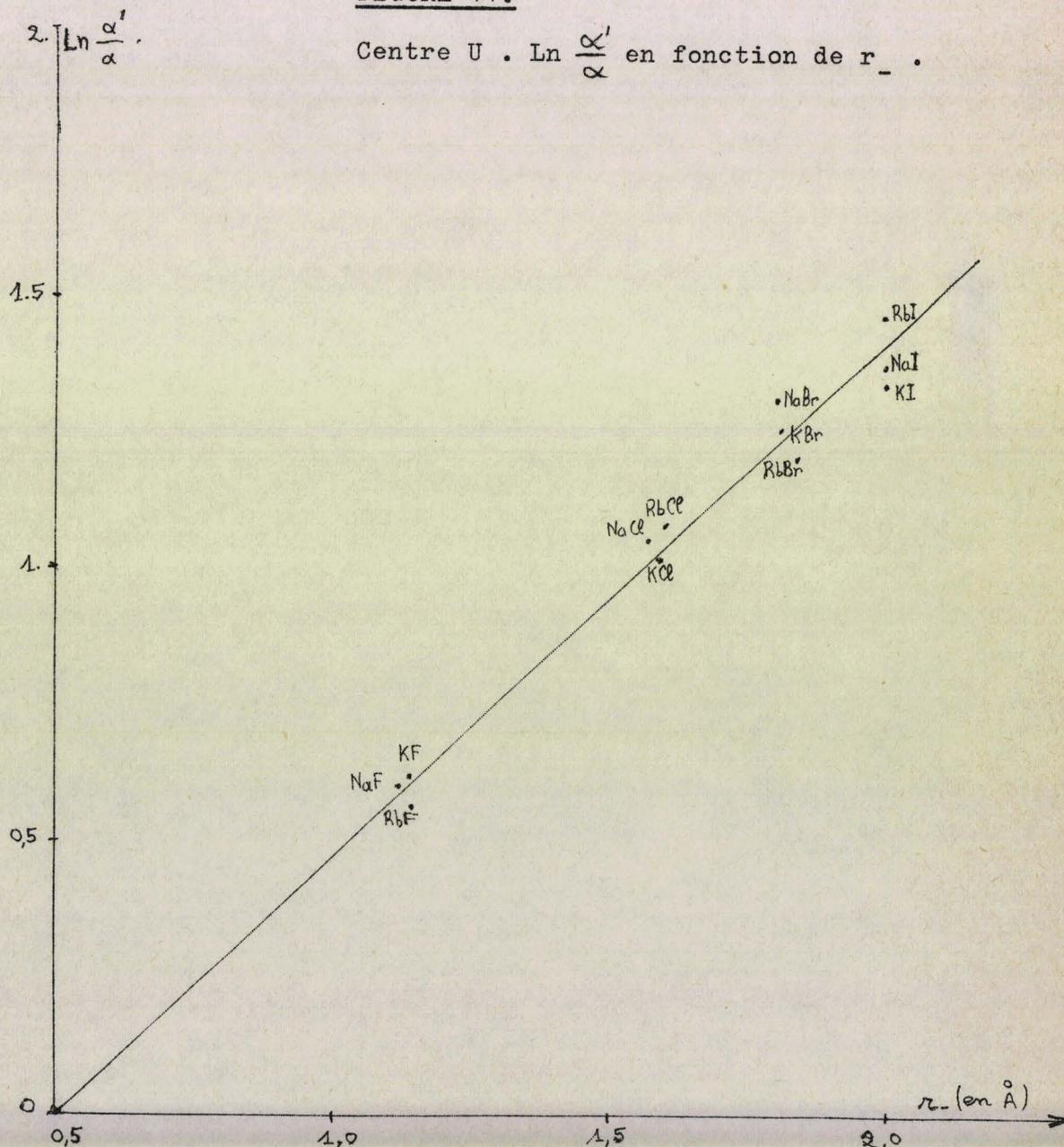
où r_+ et r_- sont les rayons ioniques du cristal, on peut montrer que $\text{Ln} \frac{\alpha'}{\alpha}$ est une fonction linéaire de r_- . [50]. Pour vérifier ce fait nous avons tracé la courbe $\text{Ln} \frac{\alpha'}{\alpha}$ en fonction de r_- , en prenant les valeurs de r_- de TOSI [51, 54-55]. La linéarité apparaît clairement sur la figure 11. Nous obtenons par la méthode des moindres carrés la droite ajustée :

$$\text{Ln} \frac{\alpha'}{\alpha} = 0,92 r_- - 0,46 \quad (87)$$

Des résultats semblables sont obtenus pour D^- , où cependant il n'y a que quatre valeurs expérimentales.

FIGURE 11.

Centre U . $\text{Ln} \frac{\alpha'}{\alpha}$ en fonction de r_- .



Ensuite, partant des nouvelles constantes de forces α' calculées pour H^- en égalant les valeurs théoriques et expérimentales, il est possible de calculer $\omega_2(D^-)$ pour le deutérium. cf. Tableau 7.

Tableau 7

Variation des constantes de forces pour H^- , et fréquences déduites par le calcul pour D^- .

Comparaison avec les valeurs expérimentales. (en 10^{13} sec^{-1}).

	$(\alpha'/\alpha)_2$	$\omega_2(D^-)$	$\omega_{\text{exp}}(D^-)$
Na F	0.536	12.3	
K F	0.525	10.3	
Rb F	0.570	9.8	
Na Cl	0.339	8.1	7.6
K Cl	0.358	7.0	6.7
Rb Cl	0.331	6.7	
Na Br	0.285	7.2	
K Br	0.305	6.3	6.0
Rb Br	0.322	5.9	
Na	0.267	6.3	
K	0.279	5.4	5.2
Rb I	0.235	5.2	

Loi en $\sqrt{2}$. Nous pouvons faire une remarque supplémentaire, dans la comparaison des cas H^- et D^- . Dans le premier modèle le rapport

$$\gamma = \frac{\omega_1^2(H^-)}{\omega_1^2(D^-)} \quad (88)$$

est égal à 2, car le rapport des masses pour D^- et H^- est 2. D'autre part les expérimentateurs ont trouvé un rapport de l'ordre de 1,9 [56] et ce fait n'a encore été expliqué par aucun modèle théorique pour le centre U [26]. Le rapport

trouvé par des modèles simplifiés est égal à 2, comme dans notre premier modèle. Nous avons donc calculé y pour notre second modèle. On peut voir sur le tableau 8 que dans ce cas nous obtenons des déviations de y par rapport à 2 qui ont le signe correct, mais sont en général surestimées. La raison réside sûrement dans le fait que nous avons introduit dans notre calcul des changements sur les termes intraatomiques uniquement, ce qui est une approximation peu physique, et tenir compte des termes interatomiques pourrait alors apporter des modifications appréciables de ce rapport y .

Nous voyons à propos du centre U que nous pouvons facilement obtenir à l'aide de ω_2 des modifications de constantes de forces sur toute la série des halogénures alcalins. Cela fournit des caractéristiques intéressantes telles que la linéarité en r_- obtenue en (87). Notons que ce résultat avait déjà été mis en évidence en [50] mais qu'ici le résultat est plus précis.

Tableau 8

Comparaison entre H^- et D^- .

y	Experimental	Modèle 1	Modèle 2
Na Cl	1.92	2	1.72
K Cl	1.94	2	1.77
K Br	1.94	2	1.76
K I	1.90	2	1.76

CONCLUSION

L'utilisation de la méthode des moments associée à des modèles à base de fonctions delta pour représenter la variation de la densité d'états causée par un défaut apparaît finalement intéressante dans les divers cas envisagés : surfaces et défauts ponctuels. Nous avons pu de cette manière trouver des formules analytiques simples pour les fréquences des modes localisés, supportant bien la comparaison avec la méthode exacte des fonctions de Green.

Dans le cas des surfaces des cristaux cubiques simples nous avons d'abord vu que pour les surfaces libres dans un modèle de Rosenzweig avec interactions jusqu'aux seconds voisins les modèles à deux moments permettaient de calculer les courbes de dispersion des états localisés de vibration avec une précision de 5% par rapport au calcul exact dans les cas les moins favorables. Pour ce qui concerne une monocouche adsorbée d'atomes dans un modèle simplifié (modèle de Montroll-Potts avec interactions centrales aux premiers voisins seulement), nous avons retrouvé les ondes de surface avec une précision de 1% environ, la vitesse de propagation étant la même que dans le calcul exact lorsque la masse des atomes adsorbés est double de celle des atomes du cristal.

Dans le cas des défauts constitués par la substitution d'un atome de masse légère, nous avons d'abord comparé soigneu-

sement nos valeurs avec celles fournies par la méthode des fonctions de green pour le cas d'une chaîne linéaire diatomique et des cubiques zinc-Blende. Il nous a été possible de montrer que le modèle le plus simple, dans lequel la modification de la densité d'états dans la bande est représentée par une seule fonction delta de poids -1 donnait de bons résultats

a) lorsque les deux masses du cristal parfait sont égales

b) les masses étant différentes, lorsque l'on remplace la masse de l'atome le plus léger. Au contraire lorsque c'est l'atome le plus lourd qui est remplacé, ce modèle, qui reste valable pour $\varepsilon = \frac{M'}{M}$ grand, n'a plus de signification lorsque ε décroît, c'est à dire lorsque la masse de l'impureté est relativement importante par rapport aux masses des atomes du cristal.

Dans le but d'améliorer les résultats du premier modèle nous avons, dans un second modèle, simulé la modification de la densité d'états dans la bande par deux fonctions delta placées aux deux extrémités du spectre, en leur attribuant un poids total égal à -1. Un tel procédé augmente considérablement la validité du calcul, avec une erreur relative maximum de 2 % pour toute valeur du défaut de masse ε , même lorsque l'état localisé se trouve à une fréquence proche du bord de bande ω_L .

Nous croyons donc que ce second modèle peut être utile aux expérimentateurs car il donne d'une façon simple et directe une excellente estimation de la fréquence pour n'importe quelle masse du défaut. Et de plus, d'un point de vue théorique, le modèle en question peut être utilisé pour déterminer les modifications des constantes de forces à partir de la donnée des fréquences expérimentales. Nous en avons fait l'application aux cas de Al dans les cubiques Zinc-Blende et du centre U (H^- et D^-) dans les halogénures alcalins, ce qui permet de tirer quelques conclusions générales pour toute une série de cristaux.

∴ Il faut noter que les indications fournies par ce

Nous pourrions peut être obtenir dans les cas les moins favorables une précision accrue en raffinant les modèles par l'adjonction de fonctions delta : mais ce serait sans doute au prix d'une complication des calculs. Les modèles utilisés ici semblent réaliser un heureux compromis entre la facilité d'emploi et la précision des résultats.

APPENDICE A

Nous donnons ici l'évaluation de l'erreur introduite dans le premier modèle en fonctions delta, du fait que l'on néglige la largeur de la variation $\delta n(\omega^2)$ de la densité d'états dans la bande. On peut écrire

$$-\omega_0^2 + \omega_G^2 = \delta \mu_1 \quad (A1)$$

où $\delta \mu_1$ est le premier moment de $\delta n(\omega^2)$, ω_G la fréquence exacte du mode localisé, et ω_0^2 le premier moment de ω^2 dans la bande, c'est à dire

$$\omega_0^2 = \frac{\int_0^{\omega_L^2} \delta n(\omega^2) \omega^2 d\omega^2}{\int_0^{\omega_L^2} \delta n(\omega^2) d\omega^2} \quad (A2)$$

sachant également que :

$$\int_0^{\omega_L^2} \delta n(\omega^2) d\omega^2 = -1 \quad (A3)$$

Si l'on veut évaluer le second moment de $\delta n(\omega^2)$ on peut écrire :

$$\begin{aligned} \delta \mu_2 &= - \int_0^{\omega_L^2} \delta n(\omega^2) \omega^4 d\omega^2 + \omega_G^4 \\ &= -V_2 - \omega_0^4 + \omega_G^4 \end{aligned} \quad (A4)$$

en définissant la quantité V_2 comme étant la variance :

$$V_2 = - \int_0^{\omega_L^2} \delta n(\omega^2) (\omega^2 - \omega_0^2)^2 d\omega^2 \quad (A5)$$

i.e. : le second moment centré de $\delta n(\omega^2)$ à l'intérieur de la bande. Les équations (A1) et (A4) sont exactement celles que nous avons utilisées dans le premier modèle en négligeant V_2 : nous écrivons $\delta\mu_2$ au lieu de $\delta\mu_2 + V_2$. L'erreur introduite sur ω_1^2 est donnée par :

$$\Delta\omega_1^2 = - \frac{V_2}{\delta\mu_1} \quad (A6)$$

Pour un défaut de masse, $\delta\mu_1$ est égal à $\varepsilon\omega_G^2$. L'erreur décroît donc lorsque la fréquence de l'état localisé croît.

APPENDICE B

Nous rappelons ici le principe du passage à la limite élastique à partir d'un modèle atomique de cristal, ce qui permet l'application de la théorie de l'élasticité pour les ondes de Rayleigh, en vue du calcul de la vitesse de ces ondes. [57].

Dans la limite des grandes longueurs d'ondes le solide peut être considéré comme un milieu continu. A l'intérieur d'un petit volume de matière de l'ordre de a^3 , volume de la cellule élémentaire, l'amplitude de vibration varie peu. On peut donc développer par la formule de TAYLOR les déplacements $u_{\vec{l}}^{\sigma}$ de l'atome du site \vec{l} à partir du déplacement $u_{\vec{o}}^{\sigma}$, le site \vec{l} restant dans un voisinage de \vec{o} , de dimensions très petites par rapport aux longueurs d'ondes.

En développant chaque composante σ (ou σ' , ou σ'') il vient, au second ordre :

$$\begin{aligned}
 u_{\vec{l}}^{\sigma} = & u_{\vec{o}}^{\sigma} + \sum_{\sigma'} (r_{\vec{l}}^{\sigma'} - r_{\vec{o}}^{\sigma'}) \left(\frac{\partial}{\partial \sigma'} u_{\vec{l}}^{\sigma} \right)_{\vec{l}=\vec{o}} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\sigma'} \sum_{\sigma''} (r_{\vec{l}}^{\sigma'} - r_{\vec{o}}^{\sigma'}) (r_{\vec{l}}^{\sigma''} - r_{\vec{o}}^{\sigma''}) \left(\frac{\partial^2}{\partial \sigma' \partial \sigma''} u_{\vec{l}}^{\sigma} \right)_{\vec{l}=\vec{o}} \quad (B1) \\
 & + \dots
 \end{aligned}$$

où $\sigma, \sigma', \sigma''$ représentent les directions x, y, z , et $r_{\vec{l}}^{\sigma}$ les composantes dans la direction σ du vecteur position à l'équilibre de l'atome situé au site l , et $u_{\vec{l}}^{\sigma} = u, v$ ou w dans les directions x, y, z .

La densité volumique est égale à

$$\rho = \frac{M}{a^3} \quad (B2)$$

En portant les valeurs B.1 et B.2 dans les équations du mouvement [14] qui nous ont permis de calculer la matrice dynamique Do (25)(26) nous obtenons l'équation suivante pour la composante suivant x :

$$\rho \frac{d^2 u}{dt^2} = (\chi_1 + 4\chi_3) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + (\chi_2 + 2\chi_3) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) + 4\chi_5 \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} \right) \quad (B3)$$

Nous pouvons comparer cette équation avec celle obtenue par la théorie de l'élasticité [47]

$$\rho \frac{d^2 u}{dt^2} = c_{11} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + c_{44} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) + (c_{12} + c_{44}) \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} \right) \quad (B4)$$

pour en déduire les relations entre les constantes de forces du modèle atomique et les constantes du modèle élastique :

$$a c_{11} = \chi_1 + 4\chi_3$$

$$a c_{44} = \chi_2 + 2\chi_3 \quad (B5)$$

$$a (c_{12} + c_{44}) = 4\chi_5$$

Dans notre modèle, isotrope à la limite des grandes longueurs d'ondes on a [14]

$$\chi_1 = 2\chi_3 = 2\chi ; \quad \chi_2 = 0 ; \quad \chi_5 = \chi \quad (B6)$$

On peut alors déterminer les vitesses longitudinale et transversale du son, c_l et c_t : On trouve :

$$c_t^2 = 2a^2 \frac{\chi}{M} \quad (B7)$$

En utilisant la relation de dispersion, où k_x est la première composante du vecteur de propagation :

$$\omega = c_t \cdot k_x \quad (\text{B.8})$$

et la théorie des ondes de Rayleigh pour les vibrations de surface motées ω_s , [15] [57]

$$\omega_s^2 = \gamma c_t^2 k_x^2 \quad (\text{B.9})$$

on trouve que z satisfait à l'équation :

$$3\gamma^3 - 24\gamma^2 + 56\gamma - 32 = 0 \quad (\text{B.10})$$

dont la solution réelle est :

$$\gamma = 0,845 \quad (\text{B.11})$$

On a donc les ondes de surface dans ce modèle simplifié de la forme :

$$\omega_s = 0,919 c_t k_x \quad (\text{B.12})$$

On sait que les ondes en question sont des ondes mixtes, mélanges d'onde longitudinales et transversales qui se propagent à la surface du solide à une vitesse inférieure à la vitesse de propagation des ondes de volume, leur amplitude décroissant exponentiellement au fur et à mesure que l'on pénètre à l'intérieur du cristal. [57].

APPENDICE C

Nous calculons ici les formules pour les changements de constantes de forces dans l'approximation des termes intraatomiques. Les variations des moments s'écrivent :

$$\begin{aligned} \delta \mu_1 &= \varepsilon \omega_{Loc}^2 + D'_{00} - D_{00} \\ \delta \mu_2 &= \delta \mu_1^2 + 2 \delta \mu_1 D_{00} \end{aligned} \quad (C.1)$$

où D'_{00} est le nouveau terme intra-atomique, égal à θ'/M_0 .
Si l'on applique le premier modèle, en remplaçant ω_1 par ω_{exp} , la valeur expérimentale du mode localisé on obtient :

$$\omega_{exp}^2 = \varepsilon \omega_{exp}^2 + D'_{00} \quad (C.2)$$

ce qui donne

$$\left(\frac{\theta'}{\theta} \right)_1 = \frac{D'_{00}}{D_{00}} = \left(\frac{\omega_{exp}}{\omega_1} \right)^2 \quad (C.3)$$

Dans le second modèle, avec les mêmes expressions pour $\delta \mu_1$ et $\delta \mu_2$ on peut écrire en remplaçant ω_2^2 par ω_{exp}^2

$$\delta \mu_2 - \omega_{exp}^4 = \omega_L^2 (\delta \mu_1 - \omega_{exp}^2) \quad (C.4)$$

Cela fournit une équation du second degré en D'_{00} qui conduit à la solution :

$$\left(\frac{\theta'}{\theta} \right)_2 = \frac{D'_{00}}{D_{00}} = \frac{1}{D_{00}} \left\{ \frac{\omega_L^2}{2} - \varepsilon \omega_{exp}^2 + \frac{1}{2} \left[(\omega_L^2 - \varepsilon \omega_{exp}^2)^2 + 4 D_{00} (D_{00} - \omega_L^2) \right]^{1/2} \right\} \quad (C.5)$$

BIBLIOGRAPHIE

1. I.M. LIFSCHITZ & L.N. ROSENZWEIG
Izvest. Akad. Nauk. SSSR - Serie Fiz. 12, 667 (1948)
2. I.M. LIFSCHITZ
Nuovo Cimento. Suppl. III 4, 716 (1956)
3. E.W. MONTROLL.
J.Chem.Phys. 10, 218 (1942) ; 11, 481 (1943) ; 12, 98 (1944)
4. J. PERETTI. J.P.C.S. 12, 216 (1960)
5. F. CYROT - LACKMANN. Adv.Phys. 16 393 (1967)
Thèse de doctorat d'état - Orsay (1968).
6. F. CYROT-LACKMANN. J.P.C.S. 29 1235 (1968).
7. M. LANNOO & P. LENGART . J.Physique 32, 427 (1971).
8. F. CYROT-LACKMANN. J.Physique 31, C1 ; 69, (1970)
Colloque sur les "Interactions des électrons phonons et magnons avec les surfaces cristallines. (LILLE - Septembre 1969).
9. D. LAGERSIE, M. LANNOO, L. DOBRZYNSKI.
J. Physique. 32, 963 (1971).
10. D. LAGERSIE, M.LANNOO, L. DOBRZYNSKI. Phonons. Rennes (1971).
Flammarion.
11. D. LAGERSIE & M. LANNOO.
Approximate analytic forms for the frequencies of localized vibrational states (à paraître).

12. E. LUKACS
Fonctions caractéristiques. Dunod. Paris (1964).
13. W. FELLER.
An introduction to probability theory - Wiley. (1966).
14. L.N. ROSENZWEIG
Uchenge Zap. Hark. Gos. Univ. Fiz. Mat. 2, 19 (1950).
15. Lord RAYLEIGH
Proc. London Math. Society 4, 17 (1887).
16. L. DOBRZYNSKI & G. LEMAN.
J. Physique 30, 116 (1969).
17. B.S. DE WITT.
Phys. Rev. 103, 1565 (1956).
18. G. TOULOUSE
Solid State comm. 4, 593 (1966).
19. E.W. MONTROLL & R.B. POTTS.
Phys. Rev. 102, 72 (1956).
20. H.B. ROSENSTOCK & G.F. NEVELL
J. Chem. Phys. 21, 1607 (1953).
21. P. MASRI & L. DOBRZYNSKI.
J. Physique 32, 295 (1971).
22. W. LUDWIG & B. LENGELER.
Solid State Comm. 4, 83 (1964).
23. L. DOBRZYNSKI & D. L. MILLS.
J.P.C.S. 30, 1043 (1969).
24. L. DOBRZYNSKI
Ann. Phys. 4, 637 (1969). Thèse Orsay.

25. A.A. MARADUDIN.
Solid State Physics. Vol. 18 Academic Press. (1966).
26. A.A. MARADUDIN
Solid State Physics. Vol. 19.
27. A.A. MARADUDIN, EW. MONTROLL, & G.H. WEISS.
Solid State Physics. Suppl. 3 (1963).
28. J.W. ALLEN.
J. Phys. C. 3, L 48 (1970).
29. Y. FUKUDA
J. Phys. Soc. Jap. 17, 766 (1962).
30. F. THOMPSON R. NICKLIN
J. Phys. C. 5, L 223 (1972).
31. W. HAYES M.C. WILTSHIRE P.J. DEAN
J. Phys. C. 3, 1762 (1970).
32. G. LUCOVSKI M. BRODSKY E. BURSTEIN,
Phys. Rev. B. 2 3295 (1970)
33. A. MITSUISHI A. MANABE , H. YOSHINAGA, S. IBUKI, H. KOMYIA
Progr. of Theor. Phys. Sup 45. (1970).
34. L.H. SKOLNICK, W.G. SPITZER, A. KAHAN, H.G. HUNSPERGER.
J. APpl. Phys. 42, 5223 (1971).
35. F. THOMPSON, R.C. NEWMAN
J. Phys. C. 4, 3249 (1971).
36. J.W. ALLEN
J. Phys. C. 3, L 48 (1970).
37. S.P. GAUR, J.F. VETELINO; S.S. MITRA. J.P.C.S. 32, 2737
(1971).

38. R.S. SINGH, S.S. MITRA
Phys. Rev. B. 5, 733 (1972)
39. F. HERMAN
J.P.C.S. 8 405 (1959)
40. A.K. RAJAGOPAL, R. SRINIVASAN, Z. PHYSIK 158, 471 (1960)
41. J.F. VETELINO, S.S. MITRA Phys. Rev. 178 1349 (1969).
42. J.F. VETELINO
Private Communication (1972).
43. M. ILEGEMS, G.L. PEARSON
Phys. Rev. B 1, 1576 (1970)
44. O.G. LORIMOR W.G. SPITZER, M. WALDNER
J. Appl. Phys. 37, 2509 (1966).
45. W.G. SPITZER, W. ALLRED, S.E. BLUM
J. Appl. Phys. 40, 2589 (1969).
46. D.T. HOM W.L. FAUST W.G. SPITZER P.F. WILLIAMS
Phys. Rev. Letters 25, 1184 (1970)
47. CH. KITTEL
Intr. to Sol. State Phys. John Wiley (1966).
48. R. HIESCHI, G. NARDELLI, N. TERZI
Phys. Rev. 138 1A, 203 (1965).
49. E.W. KELLERMANN
Phil. Trans. Roy. Soc. London. 238, 513 (1940)
50. M. LANNOO & L. DOBRZYNSKI
J.P.C.S. 33, 1447, (1972).
51. M. TOSI.
Solid State Physics. Vol. 16. Academic Press (1964).

52. G. SCHAEFFER
J.P.C.S. 12, 233 (1960).
53. American Institute of Physics Handbook. Mc Graw Hill.
New York (1964).
54. F.G. FUMI & M.P. TOSI
J. Phys. Chem. Sol. 25 31 (1964)
55. M.P. TOSI & F.G. FUMI
J. Phys. Chem. Sol. 25 45 (1964).
56. A. MITSUISHI & H. YOSHINAGA
Progr. of Theor. Phys. 23, 241 (1962).
57. L. LANDAU & E. LIFCHITZ.
Théorie de l'élasticité. MIR (Moscou) (1967).

