

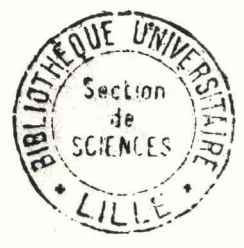
376  
975  
199

50376  
1975  
199

Ce travail m'a été proposé par Monsieur P. LENGLART  
et Monsieur M. LANNOO. Je tiens à leur exprimer ma  
profonde gratitude.

Je remercie vivement Monsieur ESCAIG d'avoir bien  
voulu accepter la direction de ce travail.

Je remercie aussi Monsieur G. ALLAN pour les nombreux  
conseils qu'il a bien voulu me donner. Qu'il trouve  
ici l'expression de ma sincère reconnaissance.



## TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u> .....	1
<u>CHAPITRE I</u> : Structure de bande des métaux de transition .....	3
I.1. La bande d .....	3
I.2. L'approximation des liaisons fortes .....	6
I.2.1. Principes de l'approximation des liaisons fortes .....	6
I.2.2. Calcul des paramètres de structure de bande dans l'approximation des liaisons fortes .....	8
I.3. La méthode des moments .....	10
<u>CHAPITRE II</u> : Adsorption d'atomes de transition sur une surface de tungstène .....	12
II.1. Travail de sortie des métaux de transition .....	12
II.2. Modèle self-consistent pour l'étude de l'adsorption d'atomes de transition .....	16
II.2.1. Modèle self-consistent .....	16
II.2.2. Répartition des atomes adsorbés .....	17
II.3. Traitement self-consistent .....	21
II.3.1. Règle de somme de Friedel .....	21
II.3.2. Potentiel de couche dipolaire .....	22
II.3.3. Calcul self-consistent .....	25
II.3.4. Calcul self-consistent approché .....	27
II.4. Comparaison avec les résultats expérimentaux .....	36
II.4.1. Méthodes expérimentales .....	36
II.4.2. Evaluation du niveau moyen d dans le solide ..	38
II.4.3. Comparaison avec les résultats expérimentaux : Ti, Sr, Ni .....	40

<u>CHAPITRE III</u>	: Energie de liaison .....	46
III.1.	Energie totale du cristal $E_t$ .....	46
III.1.1.	Calcul de $E_t$ .....	46
III.1.2.	Minimisation de $E_t$ : discussion sur la péné- tration des atomes adsorbés dans le volume du cristal .....	48
III.2.	Energie de liaison $E_1$ .....	50
III.2.1.	Calcul de $E_1$ .....	50
III.2.2.	Discussion et résultats .....	51
<u>CONCLUSION</u>	: .....	54
<u>APPENDICE</u>	: .....	56
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	: .....	58

## INTRODUCTION

La variation du travail de sortie des métaux de transition pendant l'adsorption d'atomes alcalins est maintenant bien connue <sup>1</sup>. De nombreuses mesures en ont été faites. Il semble aussi intéressant d'étudier l'adsorption sur des surfaces de métaux de transition, d'atomes de même série ou de séries différentes. Malheureusement dans ce cas, il y a peu de résultats expérimentaux. Cependant de telles mesures pourraient conduire à une meilleure interprétation théorique du travail de sortie des métaux de transition par exemple.

Nous nous pencherons plus particulièrement ici sur la contribution des électrons d à la variation du travail de sortie du tungstène au cours de l'adsorption d'atomes de transition.

Etant donné le fort caractère atomique d des états de valence des métaux de transition, nous utiliserons, pour traiter le problème, l'approximation des liaisons fortes. Dans une première partie, nous expliciterons cette approximation et nous développerons la méthode de calcul des moments qui s'adapte assez bien à l'approximation des liaisons fortes. Ce modèle a déjà été utilisé pour l'étude de la tension superficielle des métaux de transition <sup>2</sup> et donne un bon accord avec les résultats expérimentaux. Nous introduirons ensuite, dans une seconde partie, le modèle self-consistent utilisé pour le calcul des variations de charge produites par l'adsorption ainsi que les potentiels correspondants. Ces oscillations de charge modifient la couche dipolaire en surface ce qui entraîne une variation du travail de sortie du métal étudié. Nous traiterons dans un premier temps le cas d'un cristal cubique simple ; puis nous passerons au cubique centré afin de nous rapprocher d'une structure cristalline plus réaliste pour le tungstène. Nous comparerons alors nos résultats avec les résultats expérimentaux.

Enfin, dans une troisième partie, considérant les variations de charge nulles (elles seront de l'ordre du centième d'électron) nous calculerons l'énergie de liaison d'atomes de transition en fonction du recouvrement. Nous montrerons que, pour des atomes de même série que le tungstène, elle est peu différente de l'énergie de cohésion du métal adsorbé.

## I. STRUCTURE DE BANDE DES METAUX DE TRANSITION

### I.1. La bande d

De nombreuses propriétés des métaux de transition varient de façon régulière avec le nombre d'électrons d. Citons, par exemple, l'énergie de cohésion<sup>3</sup>. Ainsi les électrons de valence de ces métaux semblent garder un fort caractère atomique d.

Ceci provient de deux facteurs<sup>4</sup> :

- l'extension radiale de la fonction atomique d est plus petite que celle des électrons s d'énergie comparable. Elle décroît exponentiellement à petite distance de l'origine ( $0,5 \text{ \AA}$ ). Elle est donc peu affectée par le potentiel cristallin. Rappelons que le paramètre du réseau est voisin de  $2,5 \text{ \AA}$ . (figure 1)
- la fonction atomique d varie paraboliquement près du noyau. Ainsi les électrons d écrantent peu la charge nucléaire. Les états d se remplissent à mesure que l'on avance le long des séries de transition tandis que le nombre d'électrons s et p de valence reste quasi constant.

La largeur de la bande d sera petite (environ 6 à 10 eV) par rapport à celle de la bande s (figure 2). De plus, la bande d contient 10 électrons alors que la bande s n'en contient que 2 ; la densité d'états des électrons d sera nettement plus importante que la densité d'états s (figure 3). Nous négligerons les électrons s que l'on peut traiter dans l'approximation des électrons presque libres. Notons cependant que leur contribution à l'énergie de cohésion des métaux de fin de série n'est pas complètement négligeable. Elle provient de l'interaction sd que l'on peut, par exemple, traiter en perturbation.

Puisque l'état d'un électron d dans le cristal est proche de ce qu'il était dans l'atome isolé, l'approximation des liaisons fortes semble convenir assez bien pour décrire la bande d. Nous allons maintenant expliciter cette approximation.

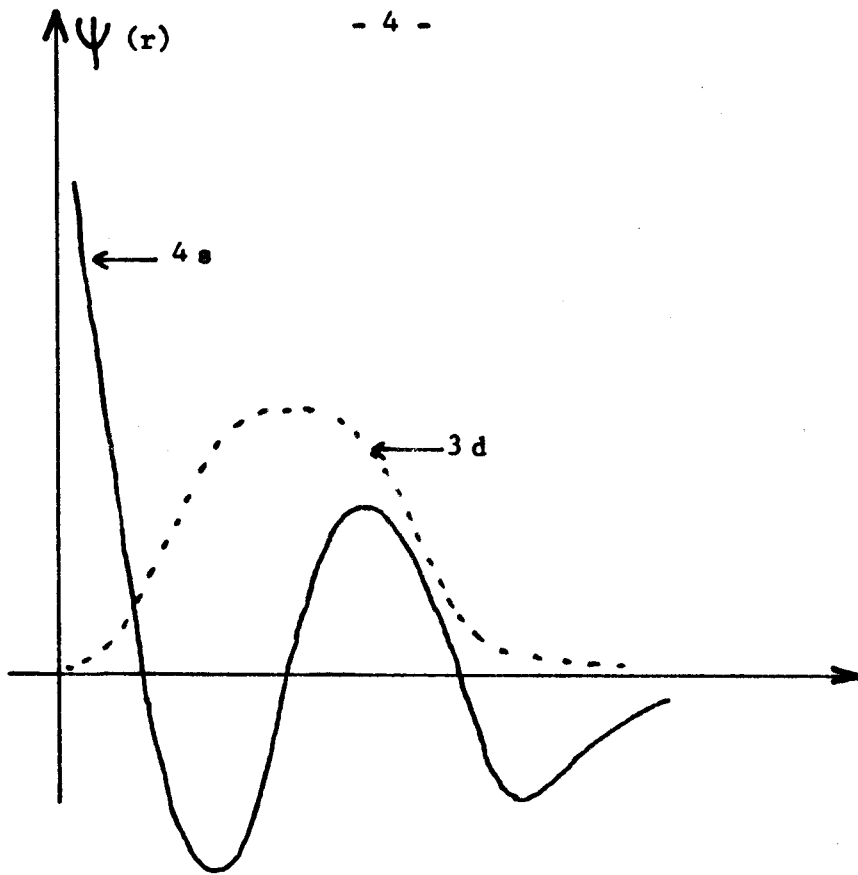


Figure 1

Extension radiale des états 4s et 3d d'un atome de transition  
(vue approximative)

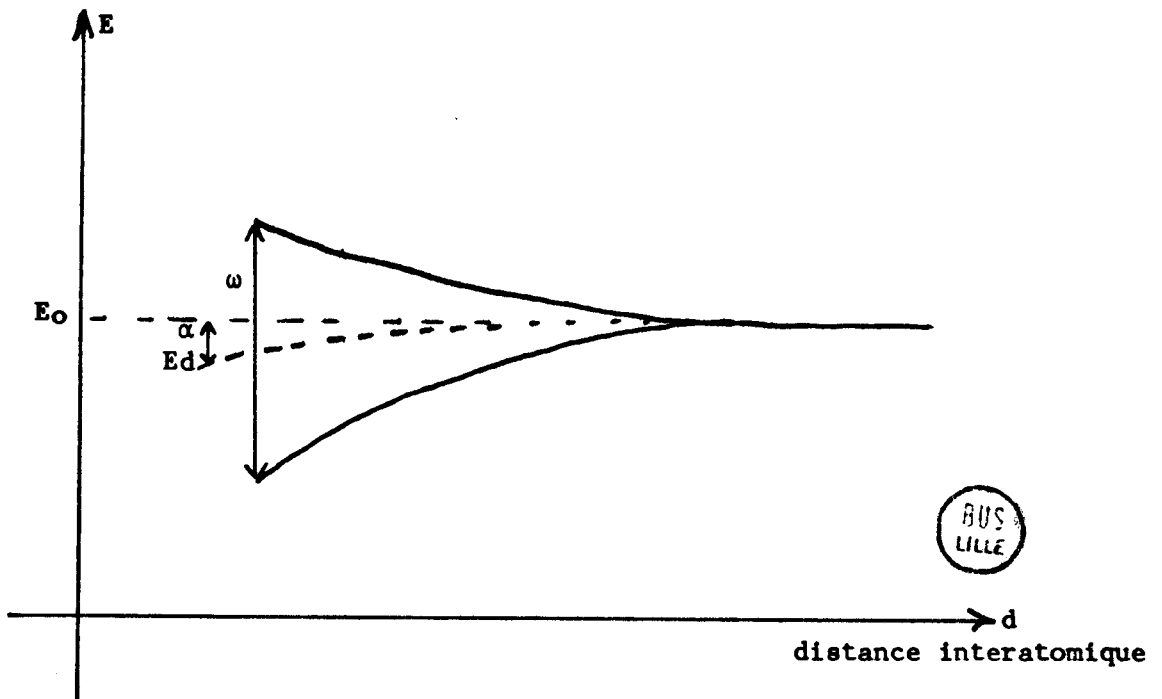


Figure 2

Bande étroite - largeur de bande  $\omega$   
- dérive  $\alpha$

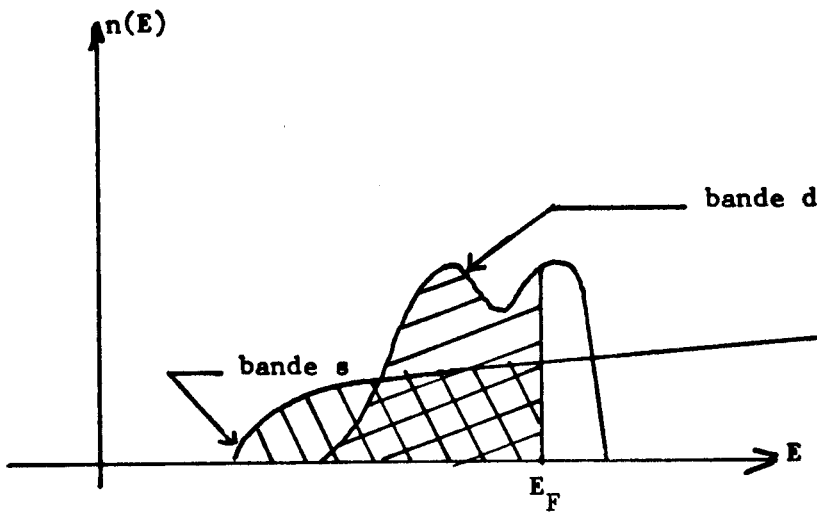


Figure 3

Densité d'états ds

Bande de valence d et s des métaux de transition

(vue simplifiée)





## I.2. L'approximation des liaisons fortes

### I.2.1. Principes de l'approximation des liaisons fortes

La fonction d'onde s'écrit comme une combinaison linéaire des orbitales  $d$  centrées sur chaque site  $R_i$  du réseau.

$$|\Psi(\vec{r})\rangle = \sum_{ij} a_{ij} |\varphi_j(\vec{r} - R_i)\rangle \quad (I.1)$$

La somme sur  $j$  est relative aux cinq fonctions atomiques  $d$ . Pour simplifier le problème, nous considérerons la bande  $d$  comme une bande non dégénérée pouvant contenir 10 électrons. Nous ne changeons pas ainsi ses propriétés fondamentales, c'est-à-dire sa forte densité d'états et sa faible largeur.

De plus, beaucoup de propriétés qui dépendent uniquement de l'intégrale de la densité d'états sont assez bien décrites dans ce modèle. C'est le cas par exemple de l'énergie de cohésion, de la tension superficielle, des constantes élastiques des métaux de transition.<sup>5,6</sup>

On a alors :

$$|\Psi(\vec{r})\rangle = \sum_i a_i |\varphi(\vec{r} - R_i)\rangle \quad (I.2)$$

Dans l'approximation des liaisons fortes, le potentiel cristallin est égal à la somme des potentiels atomiques  $V(\vec{r} - R_i)$  centrés sur chaque site du réseau.

$$U(\vec{r}) = \sum_i V(\vec{r} - R_i) \quad (I.3)$$

Nous avons à résoudre l'équation de Shroedinger à un électron

$$H|\Psi(\vec{r})\rangle = E|\Psi(\vec{r})\rangle \quad (I.4)$$

sachant que chaque fonction atomique est solution de :

$$(T + V_i)|\varphi(\vec{r} - R_i)\rangle = E_0|\varphi(\vec{r} - R_i)\rangle \quad (I.5)$$

On pose  $\beta_{ij}$  intégrale de résonance égale à :

$$\beta_{ij} = - \left\langle \psi(\underline{r} - \underline{R}_i) \left| \sum_{k \neq j} v(\underline{r} - \underline{R}_k) \right| \psi(\underline{r} - \underline{R}_j) \right\rangle \quad (I.6)$$

et  $\alpha_i$  intégrale de dérive égale à :

$$\alpha_i = - \left\langle \psi(\underline{r} - \underline{R}_i) \left| \sum_{j \neq i} v(\underline{r} - \underline{R}_j) \right| \psi(\underline{r} - \underline{R}_i) \right\rangle \quad (I.7)$$

Nous négligeons les recouvrements entre orbitales atomiques centrées sur des sites différents :

$$\left\langle \psi(\underline{r} - \underline{R}_i) \left| \psi(\underline{r} - \underline{R}_j) \right\rangle = \delta_{ij} \quad (I.8)$$

Parmi ces intégrales faisant intervenir un potentiel atomique et des orbitales atomiques, nous ne retenons que celles entre des sites  $\underline{R}_i$  et  $\underline{R}_j$  premiers voisins, soient :

$$\alpha_i = \alpha \quad (I.9)$$

$$\beta_{ij} = \beta \quad \text{si } i \text{ et } j \text{ sont premiers voisins} \quad (I.10)$$

Pour un cristal parfait infini, les ondes de Bloch définies par

$$\left| \psi(\underline{k}, \underline{r}) \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \exp(i \underline{k} \cdot \underline{R}_i) \left| \psi(\underline{r} - \underline{R}_i) \right\rangle \quad (I.11)$$

sont fonctions propres de l'hamiltonien H pour l'énergie

$$E(\underline{k}) = E_0 - \alpha - \beta \sum_j \exp(i \underline{k} \cdot \underline{R}_j) \quad (I.12)$$

La somme sur j s'étendant uniquement aux premiers voisins.  $\underline{k}$  est le vecteur d'onde de composantes :  $k_x, k_y, k_z$  et N, le nombre d'atomes du cristal.

Pour un cubique simple, les premiers voisins, au nombre de 6 sont en position :

$$\vec{R}_j = ( \pm a, 0, 0 ) ; ( 0, \pm a, 0 ) ; ( 0, 0, \pm a )$$

a désignant le paramètre du réseau.

$$E(k) = E_0 - \alpha - 2\beta (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad (I.13)$$

Les énergies sont donc comprises dans une bande de largeur  $12 \beta$ .

Pour un cubique centré, nous pouvons de la même façon calculer les énergies permises. Un atome du réseau a 8 premiers voisins et la largeur de bande est de  $16 \beta$ .

La connaissance de la largeur de bande des métaux de transition nous permet d'évaluer le paramètre  $\beta$ .

### I.2.2. Calcul des paramètres de structure de bande dans l'approximation des liaisons fortes.

On peut obtenir des valeurs approchées des paramètres de structure de bande, c'est-à-dire largeur de bande et dérive, par le calcul de l'énergie de cohésion des métaux de transition. On ajuste les paramètres pour qu'il y ait un bon accord entre valeurs théoriques calculées dans l'approximation des liaisons fortes et résultats expérimentaux<sup>5</sup>.

Le tableau 1 présente pour les trois séries les paramètres de structure de bande en tenant compte du terme répulsif dans l'énergie de cohésion  $E_c$ . En effet, celle-ci se compose d'un terme attractif  $E_a$  dû à l'interaction coulombienne et d'un terme répulsif  $E_r$  dû principalement à l'augmentation de l'énergie cinétique à faible distance interatomique<sup>6</sup> et qui assure la stabilité du cristal.

$$E_c = E_a + E_r \quad (I.14)$$

On peut montrer que<sup>6</sup> :

$$E_c = E_a (1 - q/p) \quad (I.15)$$

Le rapport  $q/p$  varie d'une série à une autre et le long d'une même série. Nous admettons que ce rapport est partout égal à  $1/3$ . Le choix de cette valeur permet d'obtenir de bons résultats pour l'étude des constantes élastiques<sup>6</sup>.

Le tableau 1 présente aussi l'intégrale de résonance  $\beta$  calculée directement à partir de la largeur de bande et du nombre de premiers voisins d'un atome dans le cristal.

D'autre part, même si on néglige l'interaction  $sd$ , ce qui, en fait, surestime la valeur du paramètre  $\alpha$ , le tableau 1 montre que la dérive de la bande des métaux de transition est beaucoup plus faible que son élargissement (20 fois plus faible). Dans la suite de nos calculs nous négligerons  $\alpha$  par rapport à  $\beta$  (ce qui revient en fait à déplacer toutes les énergies de  $\alpha$ ).

	1ère série	2ème série	3ème série
largeur de bande $\omega$ (eV)	7,5	9	10,5
dérive $\alpha$ (eV)	0,375	0,45	0,525
$\beta$ (eV)	0,46	0,56	0,65

Tableau 1 : Paramètres de structure de bande évalués dans l'approximation des liaisons fortes.

L'approximation des liaisons fortes nous permet d'obtenir un modèle simplifié de structure électronique des métaux de transition. Malgré les approximations utilisées, il reste difficile de calculer exactement certaines propriétés dues à une surface ou à des défauts de surface (par exemple

présence d'atomes adsorbés). Ceci résulte en grande partie de l'absence de périodicité de translation perpendiculairement à la surface. On est donc obligé d'utiliser certaines méthodes approchées pour décrire la densité d'états  $d$ .

### 1.3. La méthode des moments

Parmi toutes les méthodes approximatives, celle des moments semble convenir à la description sommaire de la densité d'états. Elle a été développée pour l'étude des surfaces et appliquée principalement aux métaux de transition<sup>2</sup>.

Rappelons les principes généraux :

$$\text{Soit } H = T + \sum_i V(\underline{r} - \underline{R}_i) \quad (\text{I.16})$$

Si  $E_\lambda$  représente les valeurs propres de  $H$ , la densité d'états par atome s'écrit :

$$n(E) = \frac{1}{N} \sum_\lambda \delta(E - E_\lambda) = \frac{1}{N} \text{Tr} \delta(E - H) \quad (\text{I.17})$$

$\text{Tr}$  désigne la trace de l'opérateur  $\delta(E - H)$  et  $\delta$  la fonction de Dirac. Il n'est pas toujours possible d'obtenir les valeurs de  $E_\lambda$  et la densité d'états se calculera alors par l'intermédiaire de ses moments  $\mu_p$  tels que :

$$\mu_p = \int E^p n(E) dE = \frac{1}{N} \text{Tr} H^p \quad (\text{I.18})$$

La connaissance de tous les moments  $\mu_p$  détermine entièrement la densité d'états.

Si nous développons la trace de  $H^p$  sur la base des fonctions atomiques, nous obtenons :

$$\mu_p = \frac{1}{N} \sum_i \langle \varphi(\underline{r} - \underline{R}_i) | H^p | \varphi(\underline{r} - \underline{R}_i) \rangle \quad (\text{I.19})$$

soit en introduisant le projecteur  $\sum_j | \varphi(\underline{r} - \underline{R}_j) \rangle \langle \varphi(\underline{r} - \underline{R}_j) | = I$

$$\begin{aligned} \mu_p = \frac{1}{N} \sum_{R_1} \dots \sum_{R_p} \langle \varphi(\tilde{r} - R_1) | H | \varphi(\tilde{r} - R_j) \rangle \langle \varphi(\tilde{r} - R_j) | H | \varphi(\tilde{r} - R_p) \rangle \dots \\ \dots \langle \varphi(\tilde{r} - R_p) | H | \varphi(\tilde{r} - R_1) \rangle \end{aligned} \quad (I.20)$$

Si nous prenons l'origine des énergies en  $(E_0 - \alpha)$  et compte-tenu des approximations établies en (I.9) et (I.10), toutes les intégrales de l'équation (I.20) sont nulles exceptées celles entre premiers voisins qui sont alors égales à  $\beta$ . Nous obtenons :

$$\mu_p = \beta^p P_p \quad (I.21)$$

$P_p$  représente le nombre de chemins qui vont d'un atome au même atome en passant par  $(p-1)$  atomes premiers voisins entre eux. Le calcul des moments se réduit ainsi à un décompte de chemins sur le réseau.

La connaissance des moments permet théoriquement de remonter à la densité d'états. En fait, pour des raisons évidentes de calcul, on ne connaît en général que les  $n$  premiers moments de  $n(E)$ . La détermination de  $n(E)$  à partir de ses  $n$  premiers moments a été faite par différentes méthodes<sup>8</sup>. Nous nous limiterons à une description très simplifiée de la densité d'états que l'on représentera par une gaussienne dont on ajustera le barycentre et la largeur à  $\mu_1$  et  $\mu_2$  calculés par (I.21).

## II - ADSORPTION D'ATOMES DE METAUX DE TRANSITION

### SUR UNE SURFACE DE TUNGSTENE

Nous allons maintenant développer le calcul des transferts de charge lors de l'adsorption d'atomes de transition sur des surfaces d'un cristal de tungstène. Ces variations de charge nous permettront de calculer la variation du travail de sortie du tungstène au cours de cette adsorption.

#### II.1. Travail de sortie des métaux de transition

Par définition, le travail de sortie représente l'énergie qu'il faut fournir pour amener un électron depuis le niveau de Fermi à l'intérieur du cristal jusqu'à l'extérieur au voisinage de la surface. Ce travail de sortie  $W$  est égal à la somme du potentiel de couche dipolaire  $\chi$  dû aux transferts de charge près de la surface et du potentiel chimique  $\mu$  (figure 4).

Dans le cas du tungstène, la couche d est à moitié pleine. Le niveau d'énergie moyen dans le solide  $E_d$  se trouve au niveau de Fermi  $E_F$ .

$$E_{d_w} = E_{F_w} \quad (\text{II.1})$$

De plus, à cause de la symétrie de notre bande d, il n'y a pas de transfert de charge au voisinage de la surface et le potentiel de couche dipolaire en surface  $\chi$  est nul.

$$W_w = \mu_w$$

En fait, expérimentalement, il existe une variation du travail de sortie suivant les faces. On observe aussi une variation de  $W_w$  lorsque l'on

adsorbe des atomes de tungstène sur une surface de tungstène<sup>9</sup> ; ce dont notre modèle ne peut rendre compte. Cette variation semble due aux électrons  $s$  dont nous ne tenons pas compte dans nos calculs.

Lorsque des atomes de métaux de transition différents du tungstène s'adsorbent sur une surface d'un cristal de tungstène, la variation du travail de sortie est égale au potentiel de couche dipolaire que nous appellerons VDIP créé par les transferts de charge entre les atomes de tungstène et les atomes adsorbés.

Lorsque le nombre de couches adsorbées augmente, la couche du métal de transition en surface ne subit plus l'influence du tungstène, VDIP devient égal à la différence entre  $W_W$  et  $W_A$  ( $A$  désignant le métal adsorbé) (Figure 5).

Lorsque le nombre  $N_A$  des électrons  $d$  des atomes adsorbés est plus grand que 5, le niveau d'énergie moyen  $E_{dA}$  est plus petit que le niveau de Fermi  $E_F$ . Le transfert d'électrons a tendance à se faire de  $W$  vers  $A$ . Le potentiel de couche dipolaire tend à être négatif, le zéro des énergies étant pris à distance infinie du cristal. Le travail de sortie augmente. Etant donné la parfaite symétrie du problème par rapport à  $N_A$  égal à 5, nous retrouvons le phénomène inverse lors de l'adsorption d'atomes dont le nombre d'électrons  $d$   $N_A$  est plus petit que 5. Le travail de sortie diminue.

Le calcul de la variation du travail de sortie se ramène ainsi à celui des transferts de charge entre atomes, c'est-à-dire à celui de la nouvelle densité d'états. Les approximations établies en section I vont nous permettre de calculer simplement cette nouvelle densité d'états de façon self-consistante.



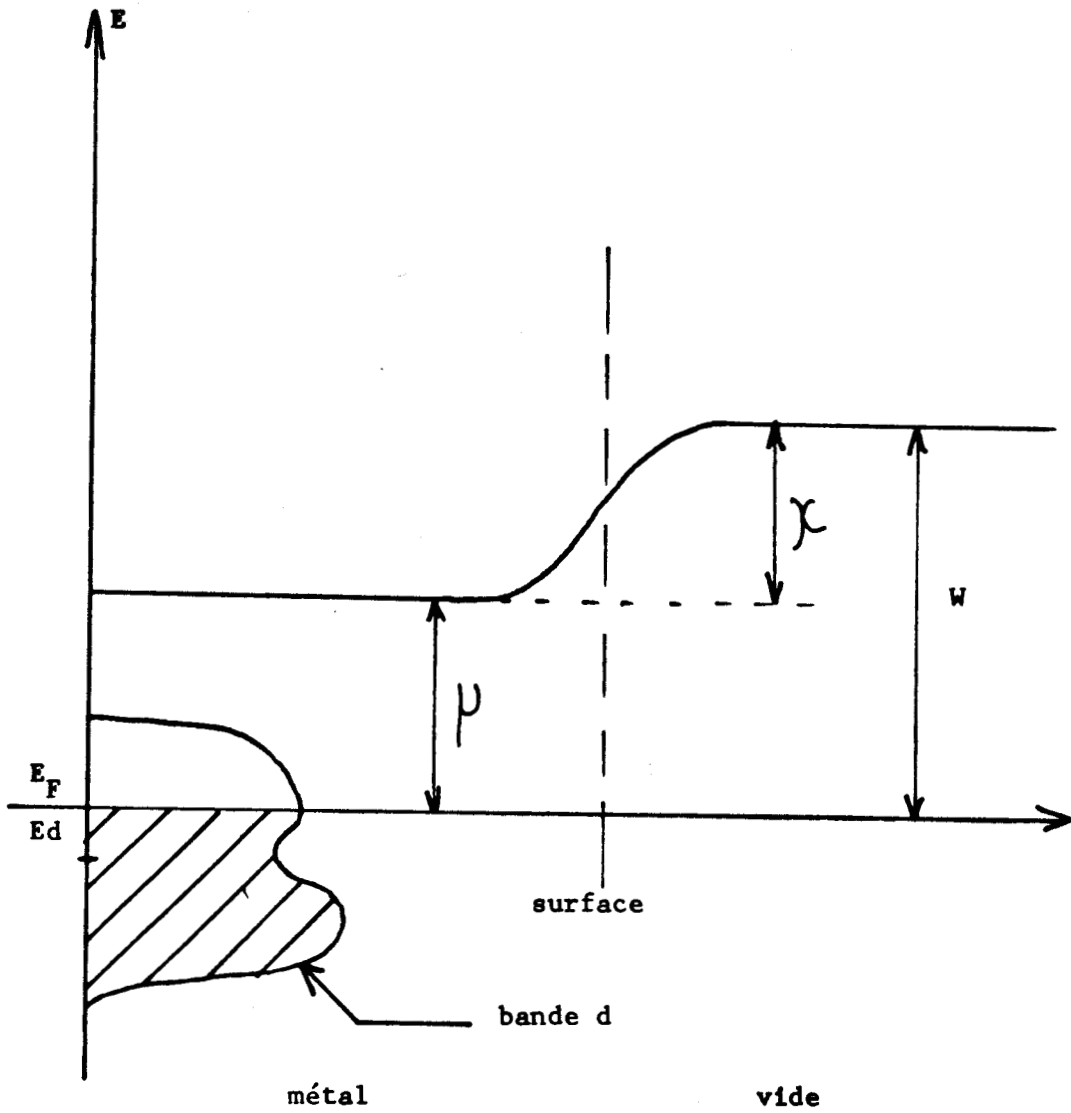


Figure 4

Le travail de sortie  $W$  est égal à la somme du potentiel de couche dipolaire  $\chi$  et du potentiel chimique  $\mu$ .



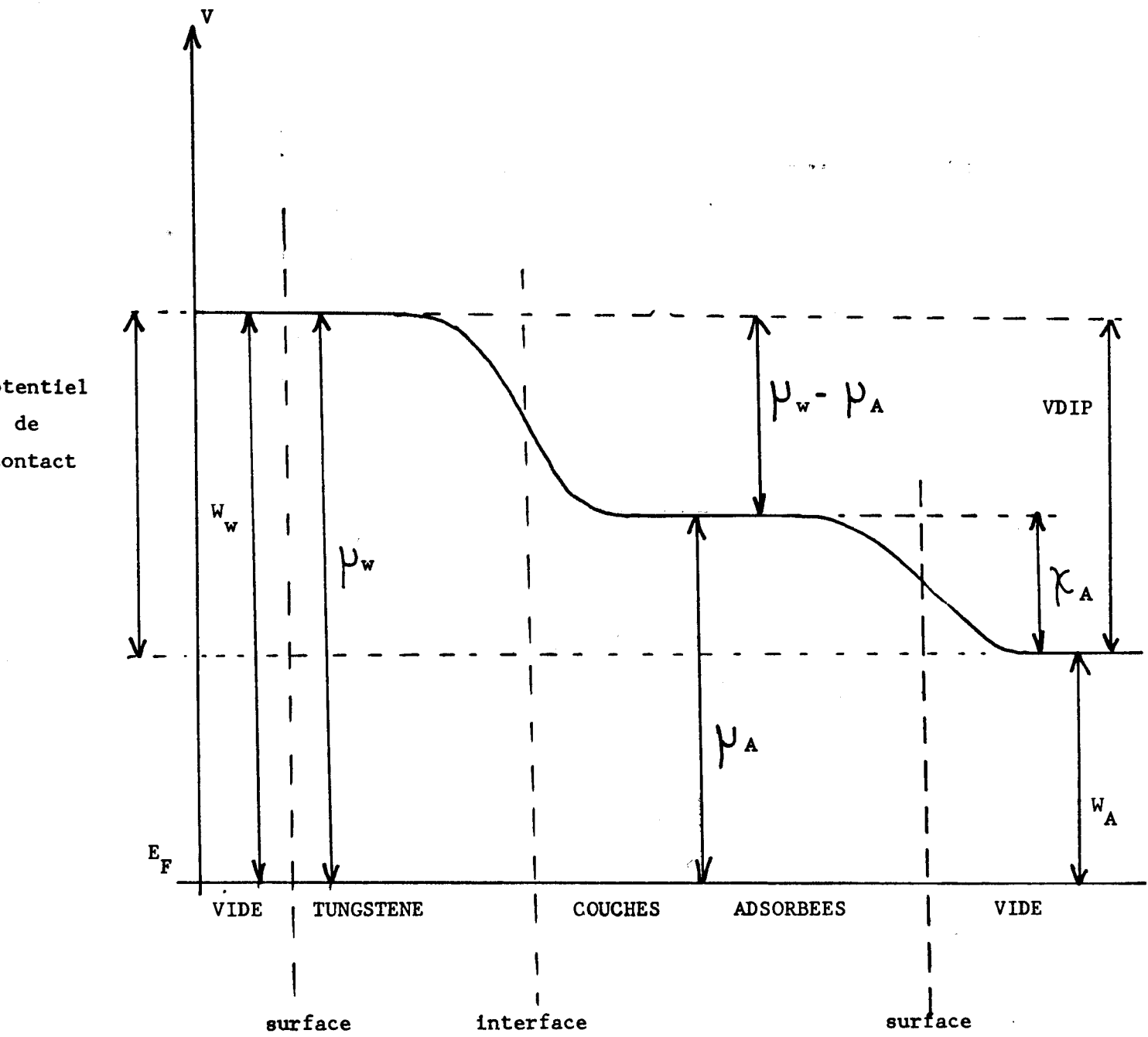


Figure 5

Lorsque le nombre de couches adsorbées est élevé, VDIP potentiel de couche dipolaire tend vers la différence des travaux de sortie du tungstène et du métal A.

## II.2. Modèle self-consistent pour l'étude de l'adsorption d'atomes de transition.

### II.2.1. Modèle self-consistent

Dans un cristal parfait infini, chaque atome est neutre et porte la même charge Nd électronique d.

Des mesures utilisant l'effet Haas-Van Alphen ont été faites et montrent qu'il y a environ un électron s dans la bande s des métaux de transition (1, 3 dans le cas du tungstène<sup>10</sup>). Si la configuration d'un atome libre est  $d^n s^2$ , le même atome dans le cristal aura donc une configuration  $d^{n+1} s$ . Nous supposons que c'est le cas de tout atome adsorbé. Pour le tungstène,  $N_d$  est égal à 5 et nous posons  $N_A$  égal à (n+1) pour les atomes adsorbés.

Nous négligerons l'énergie nécessaire pour passer dans l'atome libre de la configuration  $d^n s^2$  à  $d^{n+1} s$  ; cette énergie est en partie compensée par l'énergie de cohésion due à la bande s que nous négligeons. Le problème se réduit alors à l'interaction de niveaux d occupés (n+1) fois avec la bande d du métal. L'interaction entre atomes adsorbés et le réseau s'établit par l'intermédiaire d'intégrales de résonance et de dérive.

Nous ne tiendrons pas compte de tous les effets magnétiques, tant dans les atomes libres que dans le métal.

Aux oscillations de charge créées par la surface et les atomes adsorbés correspond un potentiel sur chaque atome i du réseau. Dans la base des fonctions atomiques d, les éléments de la matrice potentiel sont :

$$U_i = \langle \varphi_i | V(r) | \varphi_i \rangle = \sum_j X_{ij} \Delta \rho_j \quad (\text{II.2})$$

$\Delta \rho_j$  est l'excès de charge sur l'atome j. A cause de la faible extension radiale des fonctions d,  $X_{ij}$  est inversement proportionnel à la distance entre les atomes i et j sauf lorsque i égale j. Alors  $X_{ii}$  sera pris égal au terme intraatomique de la répulsion coulombienne.

$\Delta p_j + N_{dj}$  est la charge totale sur l'atome  $j$  et  $n_j(E)$  désigne la densité d'états sur cet atome.

$$\Delta p_j + N_{dj} = \int^{E_F} n_j(E) dE \quad (\text{II.3})$$

$N_{dj}$  est égal à 5 pour un atome de tungstène et  $N_{dj}$  est égal à  $N_A$  pour un atome adsorbé.

Nous calculons la densité d'états par la méthode des moments en nous limitant aux moments d'ordre 1 et 2 et nous approximations la densité d'états à une gaussienne.

Compte-tenu de la relation (I.20) nous avons :

$$\mu_{1i} = \frac{1}{N} \sum_i \langle \varphi_i | H | \varphi_i \rangle = E_{di} + U_i \quad (\text{II.4})$$

$E_{di}$  désigne le niveau d'énergie moyen  $d$  dans le solide.

$$\begin{aligned} \mu_{2i} &= \frac{1}{N} \sum_i \sum_j \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | H | \varphi_i \rangle \\ &= \sum_j \beta_{ij}^2 + (\mu_{1i})^2 = \mu_i + (\mu_{1i})^2 \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

On a donc :

$$n_i(E) = \frac{10}{\sqrt{2\mu_i}\pi} \exp - \frac{(E - \mu_{1i})^2}{2\mu_i} \quad (\text{II.6})$$

Les équations (II.2) à (II.6) apportent une solution self-consistante à l'adsorption d'atomes de transition si nous connaissons la répartition des atomes adsorbés sur la surface.

### II.2.2. Répartition des atomes adsorbés en surface

Pour des raisons de simplicité de calcul, nous nous intéressons uniquement à l'adsorption d'atomes sur la face (100) d'un cristal de tungstène et à des niveaux périodiques d'atomes adsorbés. Nous appelons recouvrement  $\Theta$  le nombre total d'atomes adsorbés divisé par le nombre

d'atomes contenus dans un plan parallèle à la surface. Nous supposons d'autre part que lors de l'adsorption, il n'y a aucune modification de la structure cristalline du réseau ni du paramètre cristallin et nous négligeons les effets de relaxation ou de reconstruction (figure 6). Etant donné l'arrangement régulier des atomes durant l'adsorption, seule la couche en surface sera prise incomplète lorsque  $\theta$  ne sera pas entier. Il n'est cependant pas impossible de généraliser à des recouvrements variant avec la distance à la surface.

Il en résulte deux simplifications importantes :

- L'intégrale de résonance  $\beta_{ij}$  entre atomes  $i$  et  $j$  premiers voisins conserve la même valeur quelle que soit la place de ces atomes dans le cristal.

Nous désignons par  $\beta_1$  l'intégrale de résonance du tungstène.

Nous désignons par  $\beta_2$  celle du métal A.

L'intégrale de résonance  $\beta$  entre un atome A et un atome de tungstène sera classiquement égale à  $\sqrt{\beta_1\beta_2}$ ,  $\beta$  pouvant être différent de  $\beta_2$  si l'on considère l'adsorption d'atomes de la première ou de la deuxième série des métaux de transition (figure 7).

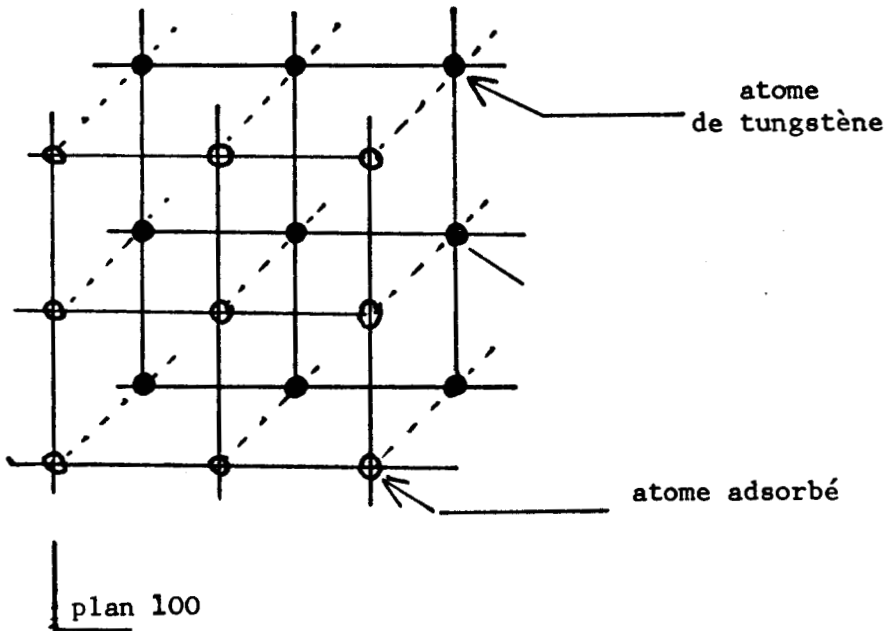
- Dans le cas de recouvrements entiers, à cause de la symétrie de translation le long de la surface, la variation de charge  $\Delta\rho_j$  et le potentiel  $U_j$  prendront même valeur pour tous les atomes d'un plan parallèle à la surface. Dans ce cas, la sommation sur tous les atomes se réduit à une sommation sur tous les plans. Nous sommes ramenés à un problème à une dimension.

$X_{ij}$  devient égal à la somme de tous les termes coulombiens se rapportant à l'atome  $i$  et à tous les atomes  $k$  du  $j$ ème plan.

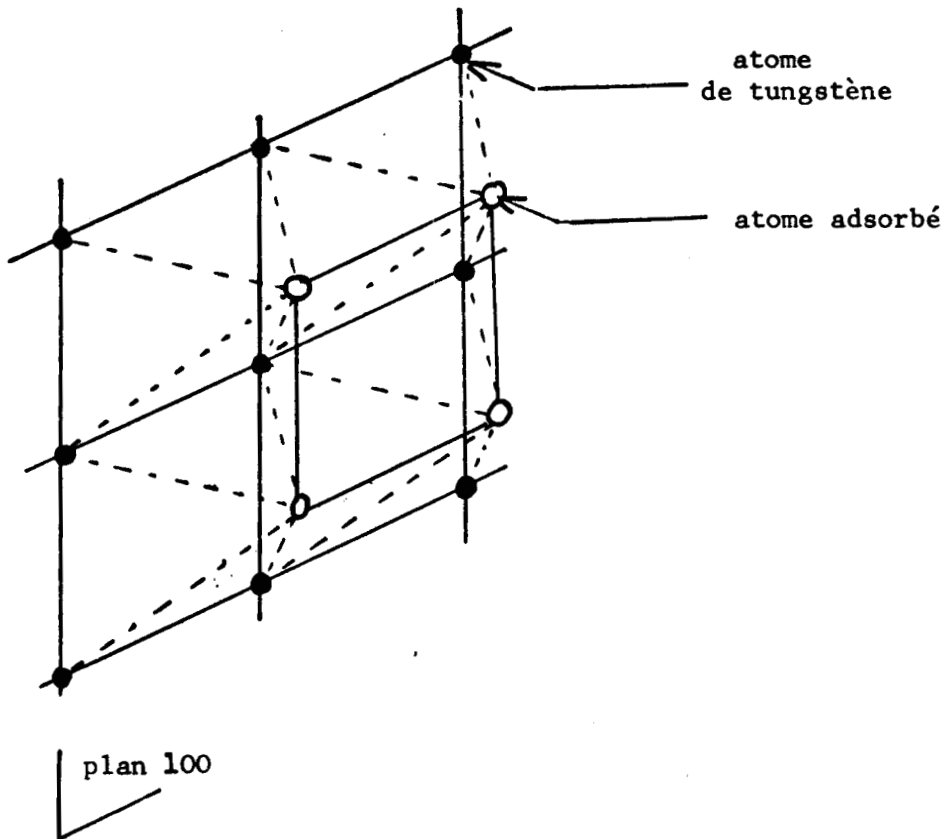
$$X_{ij}(\vec{r}_i, d_{ij}) = \sum_k \frac{1}{[(r_i - r_k)^2 + d_{ij}^2]^{1/2}}$$

$d_{ij}$  désigne la distance entre le plan  $i$  et le plan  $j$ .

$\vec{r}_i$  et  $\vec{r}_k$  sont les projections des vecteurs  $R_i$  et  $R_k$  sur un plan parallèle à la surface.



adsorption en position cubique simple



adsorption en position cubique centrée

Figure 6 : Position des atomes lors de l'adsorption d'une couche complète



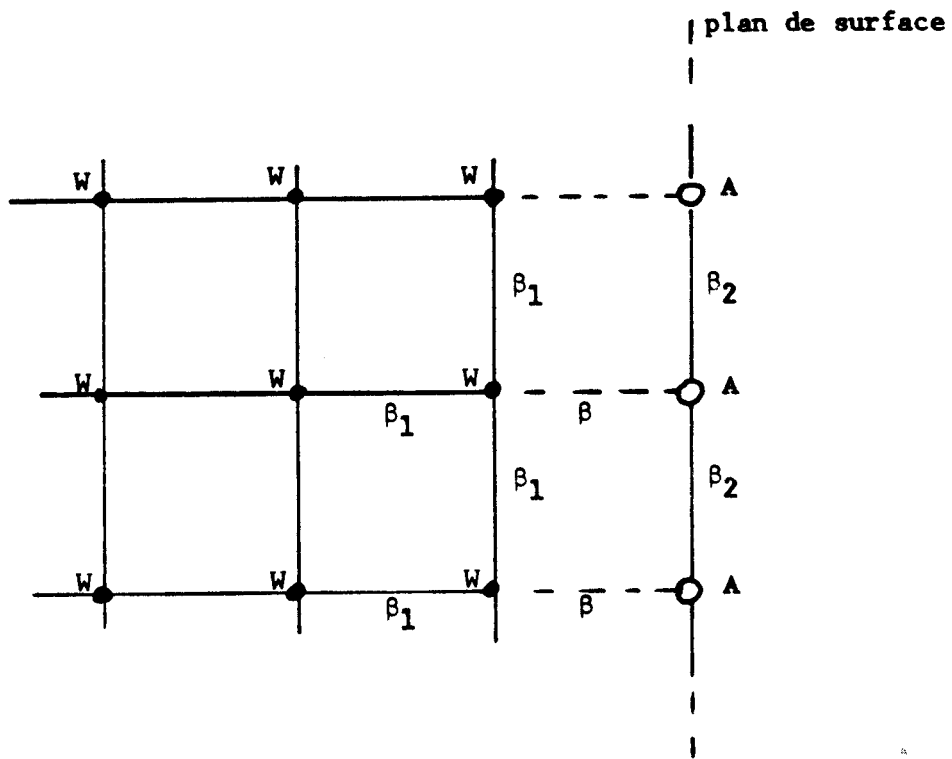


Figure 7

Intégrale de résonance entre les divers atomes dans le cas d'un cristal cubique simple.



Ces sommations sont facilement obtenues par la technique de sommation d'Ewald<sup>11</sup>. Les calculs sont développés en appendice. Le calcul de  $X_{ii}$  fait intervenir le terme répulsif intraatomique  $\gamma_{ii}$  lorsque l'indice  $k$  de tous les atomes du plan  $i$  devient égal à  $i$ .

$$X_{ii} = \gamma_{ii} + \sum_{k \neq i} \frac{1}{|r_i - r_k|}$$

Nous prendrons  $\gamma_{ii}$  égal à 13,6 eV<sup>7</sup>.

Pour des recouvrements non entiers, à cause de la périodicité, le problème se réduit encore à un problème à une dimension mais avec plusieurs atomes par maille. Ceci augmente en fait le nombre d'équations à résoudre.

Grâce à cette méthode, il est possible de calculer facilement les termes de la matrice potentiel en fonction des variations de charge (équation II.2) pour des recouvrements entiers ou non entiers.

Connaissant la répartition des atomes adsorbés en surface, nous pouvons utiliser le formalisme établi précédemment et calculer de façon self-consistante les variations de charge et les potentiels correspondants sur chaque atome du réseau.

### II.3 Traitement self-consistent

Nous traiterons d'abord le problème de façon self-consistente dans un cas simple, c'est-à-dire en considérant l'adsorption d'une monocouche ( $\theta = 1$ ) sur la face (100) d'un cristal cubique simple. Nous verrons alors qu'il est possible de simplifier les calculs en linéarisant l'équation (II.3). Nous adopterons ce modèle simplifié pour l'étude de l'adsorption sur la face (100) d'un cristal cubique centré et pour différentes valeurs de recouvrement.

#### II.3.1. Règle de somme de Friedel

Lorsqu'un atome s'adsorbe sur une surface, les variations de charge écrantent exactement la nouvelle charge nucléaire : l'excès électronique introduit par l'atome adsorbé reste à petite distance du noyau<sup>12</sup>.



La variation totale de la charge électronique obéit ainsi à la règle de Friedel :

$$\sum_j \Delta\rho_j = 0 \quad (\text{II.7})$$

et  $\Delta\rho_j$  décroît rapidement au fur et à mesure que l'on pénètre dans le cristal.

Il suffit donc de considérer un nombre fini, petit, de plans (environ 10) pour atteindre la convergence c'est-à-dire retrouver des plans d'atomes de tungstène non perturbés par l'adsorption.

L'origine des énergies sera prise en  $E_{dW}$  milieu de la bande du tungstène.

$$E_{di} = 0 \quad (\text{II.8})$$

lorsque  $i$  désigne un plan d'atomes de tungstène

$$E_{di} = - (N_A - 5) \text{ eV} \quad (\text{II.9})$$

lorsque  $i$  désigne un plan d'atomes de métal A, en supposant que les niveaux  $d$  dans une configuration  $d^{n+1}s^1$  sont équidistants et que la distance entre niveaux pour deux atomes voisins dans la série est d'environ 1eV (cas du passage de Pt à Au (13))

D'autre part, suivant la règle de Friedel, le niveau de Fermi est invariant pour un cristal parfait avec ou sans perturbation. En regroupant les équations (II.1) et (II.8) nous obtenons :

$$E_{dW} = 0$$

### II.3.2. Potentiel de couche dipolaire

Nous allons d'abord calculer la différence de potentiel créé entre deux plans parallèles dont la densité de charge est respectivement  $+\mathcal{T}$  et  $-\mathcal{T}$ . Nous appliquerons ensuite le résultat obtenu au cas d'une succession finie de plans parallèles portant deux à deux des charges opposées.

Soient deux plans parallèles distants de  $d$ . Chaque atome des deux plans porte respectivement la charge  $+\Delta\rho|e|$  et  $-\Delta\rho|e|$ . Les densités de charge sont alors  $+\sigma$  et  $-\sigma$  telles que :

$$\sigma = - \frac{\Delta\rho|e|}{S}$$

$S$  est la surface de la maille du réseau. L'équation de Poisson donne  $V$  potentiel de couche dipolaire :

$$V = - \frac{4\pi}{S} \Delta\rho \times d \times 27,2 \text{ eV} \quad (\text{II.10})$$

où  $d$  et  $S$  sont exprimés en unités atomiques (Fig. 8).

Dans le cas d'un réseau cubique simple,  $S$  est égal à  $d^2$  et nous prenons  $d$  égal à 5 u.a. (valeur voisine du paramètre cristallin d'une face 100). Pour un réseau cubique centré, la distance entre plans est deux fois plus faible pour une même maille de surface.

$$V = - \frac{4\pi \Delta\rho}{d} \times 27,2 \text{ eV}$$

cubique simple

$$V = - \frac{4\pi \Delta\rho}{2d} \times 27,2 \text{ eV}$$

cubique centré

Si maintenant on considère  $M$  plans portant respectivement les charges  $-|e|\Delta\rho_1$ ,  $-|e|\Delta\rho_2$ , ...,  $-|e|\Delta\rho_M$  avec

$$\sum_{j=1}^M \Delta\rho_j = 0 \quad (\text{règle de Friedel})$$

le potentiel de couche dipolaire total VDIP sera égal à :

$$\text{VDIP} = - \frac{4\pi d}{S} \left\{ M\Delta\rho_1 + (M-1)\Delta\rho_2 + \dots + \Delta\rho_M \right\} \times 27,2 \text{ eV} \quad (\text{II.11})$$

Par exemple pour  $M = 6$

$$\sum_{j=1}^6 \Delta\rho_j = S_6 = 0 \quad \text{avec}$$

$$\sum_{j=1}^1 \Delta\rho_j = S_1$$

$$\text{VDIP} = - \frac{4\pi d}{S} \left\{ S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + S_5 + S_6 \right\} \times 27,2 \text{ eV}$$

$$V = - \frac{4\pi \Delta \rho}{d} \times 27,2 \text{ eV}$$

$$V = - \frac{4\pi \Delta \rho}{2d} \times 27,2 \text{ eV}$$

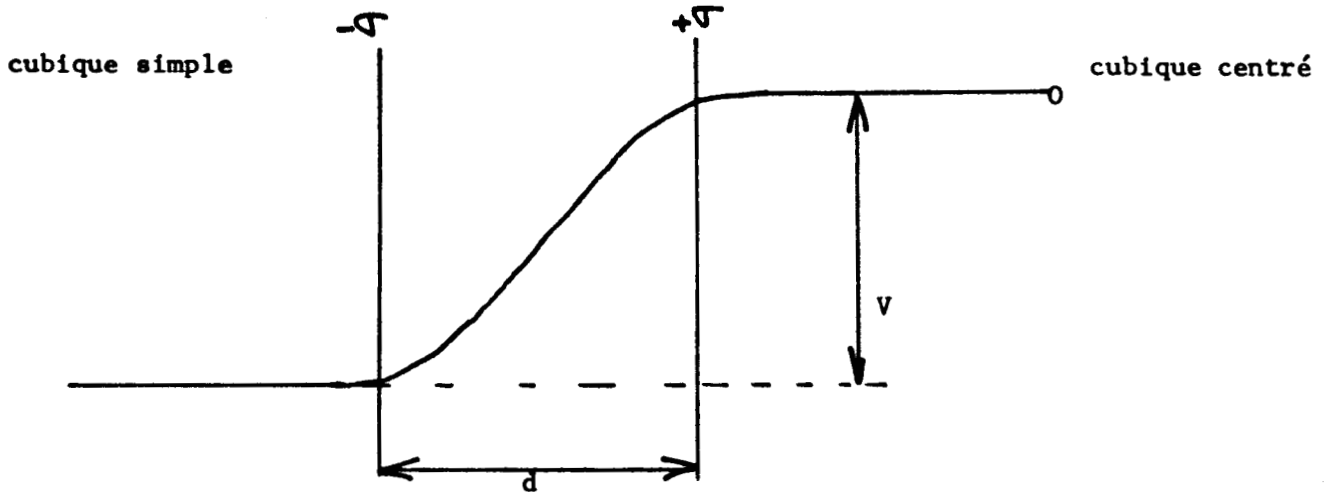


Figure 8

Potentiel de couche dipolaire  $V$  créé entre deux plans parallèles de densité de charge  $+\sigma$  et  $-\sigma$  respectivement.

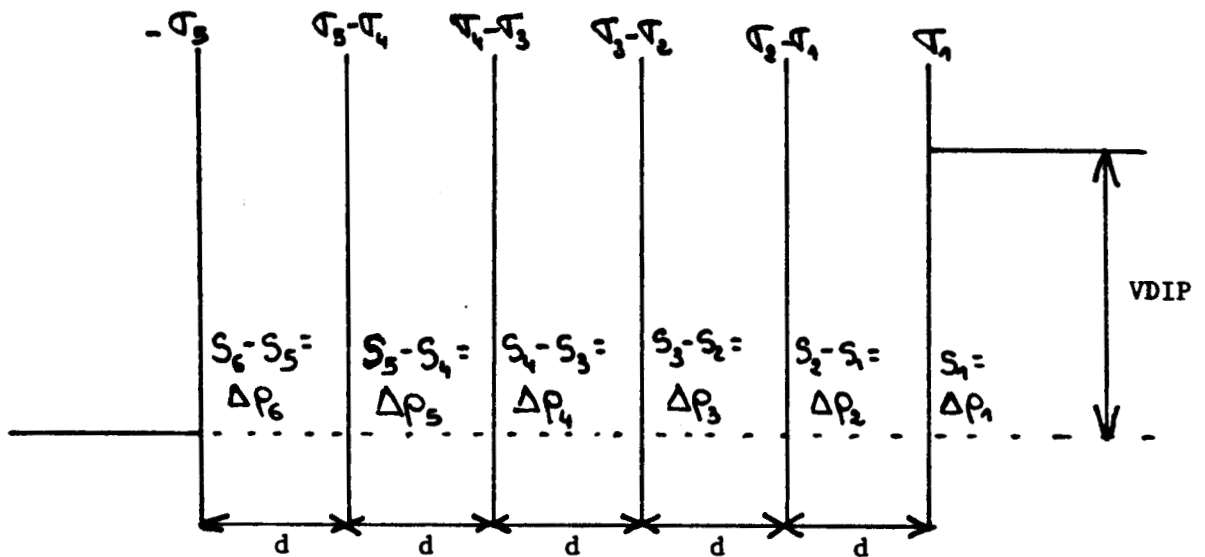


Figure 9

Potentiel de couche dipolaire VDIP créé par une succession de plans parallèles et équidistants et portant respectivement les charges  $-|e|\Delta\rho_1, -|e|\Delta\rho_2 \dots -|e|\Delta\rho_6$

### II.3.3. Calcul self-consistent

Dans un premier temps, nous résolvons exactement le système d'équations non linéaire (II.2) à (II.6) :

$$\Delta\rho_i = \int^{E_F} n_i(E) dE - N_{di} = f(U_i) \quad (\text{II.12})$$

$$U_i = \sum_j X_{ij} \Delta\rho_j$$

Ces équations sont résolues par itérations en développant la première des équations (II.12) au premier ordre en fonction des potentiels. Pour  $N_A$  voisin de 5, la convergence est rapide même si la valeur initiale des potentiels et des charges est prise égale à zéro. La convergence est plus lente pour  $N_A$  voisin de 0 ou de 10. Dans ce cas, si la valeur initiale est trop éloignée de la solution, le calcul a tendance à diverger. Il faut noter aussi qu'il est pratiquement impossible de résoudre ces équations simplement en les reportant successivement l'une dans l'autre. Les termes  $X_{ij}$  étant de l'ordre de  $\frac{4\pi d}{S} \times 27,2$  eV (équation II.10) toute légère erreur sur  $\Delta\rho_j$  entraîne une erreur très importante sur les potentiels et le calcul diverge.

Les équations posées (II.2) à (II.9) rendent le problème parfaitement symétrique par rapport à  $N_A$  égal à 5. Nous obtenons donc pour  $N_A$  égal à  $n$  plus petit que 5 et pour  $N_A$  égal à  $(10 - n)$  des potentiels et des variations de charge ayant strictement même valeur mais de signe opposé.

L'équation (II.10) montre qu'il en est de même du potentiel de couche dipolaire.

La figure 10 représente les résultats obtenus pour le potentiel de couche dipolaire lors de l'adsorption d'une monocouche d'un métal dont le nombre d'électrons  $d$  varie de 0 à 10, sur la face 100 d'un cristal cubique simple de tungstène ( $N_d = 5$ )

$$\beta_1 = \beta_2 = 0,5 \text{ eV}$$

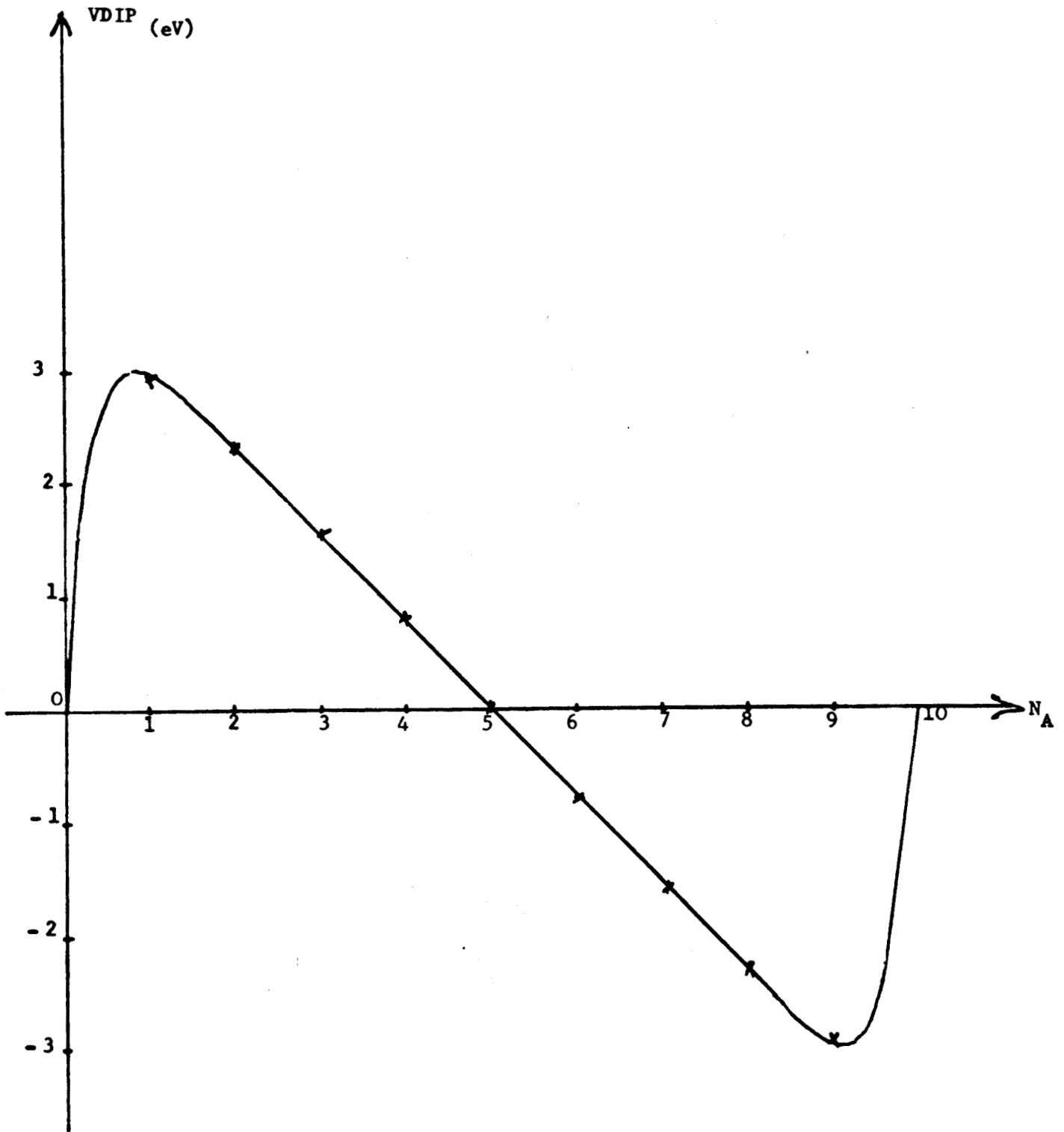


Figure 10

Variation du potentiel de couche dipolaire en fonction du nombre  $N_A$  d'électrons d des atomes adsorbés.



La variation du potentiel VDIP est quasi linéaire par rapport à  $N_A$  sauf pour  $N_A$  voisin de 0 ou 10. Il est donc possible de linéariser l'équation (II.12) avec une assez bonne approximation. Nous ne retiendrons pas les cas  $N_A$  égal à 0 et 10. Ces deux valeurs correspondent respectivement à une couche d vide et pleine. Les transferts de charge sont nuls et la contribution des électrons s devient non négligeable par rapport à celle des électrons d.

#### II.3.4. Calcul self-consistent approché

##### - Etude de l'adsorption d'une monocouche ( $\theta = 1$ )

La linéarisation de l'équation (II.12) donne :

$$\Delta \rho_i = (-N_{di} + 5) + \frac{10}{\sqrt{\pi}} \frac{(-U_i - E_{di})}{\sqrt{2\mu_i}} \quad (E_{FW} = 0) \quad (\text{II.13})$$

Les figures (11) et (12) montrent les variations de  $\Delta \rho_i$  et  $U_i$  sur les quatre premiers plans lors de l'adsorption d'une monocouche sur la face (100) d'un cristal cubique simple ( $N_d = 5$ )

$$N_A = 6$$

$$\beta_1 = \beta_2 = 0,5 \text{ eV}$$

Nous pouvons faire plusieurs remarques intéressantes :

- 1) Les valeurs obtenues sont identiques à quelques pour cent près aux valeurs du calcul self-consistent. La linéarisation de l'équation (II.12) n'entraîne donc pas de modification importante des résultats.
- 2) Les variations de charge sont très faibles, de l'ordre du centième d'électron. Elles sont beaucoup plus faibles que lors de l'adsorption d'un atome isolé<sup>14</sup>. Ceci est essentiellement dû à l'expression du potentiel sur l'atome adsorbé en fonction des variations de charge. Dans le cas d'un adatome isolé, le facteur de proportionnalité entre potentiel et charge sur l'atome adsorbé est voisin de  $\gamma_{ii}$  et même inférieur (18) soit 4 à 5 eV au lieu de 30 à 40 eV dans l'expression (II.2).

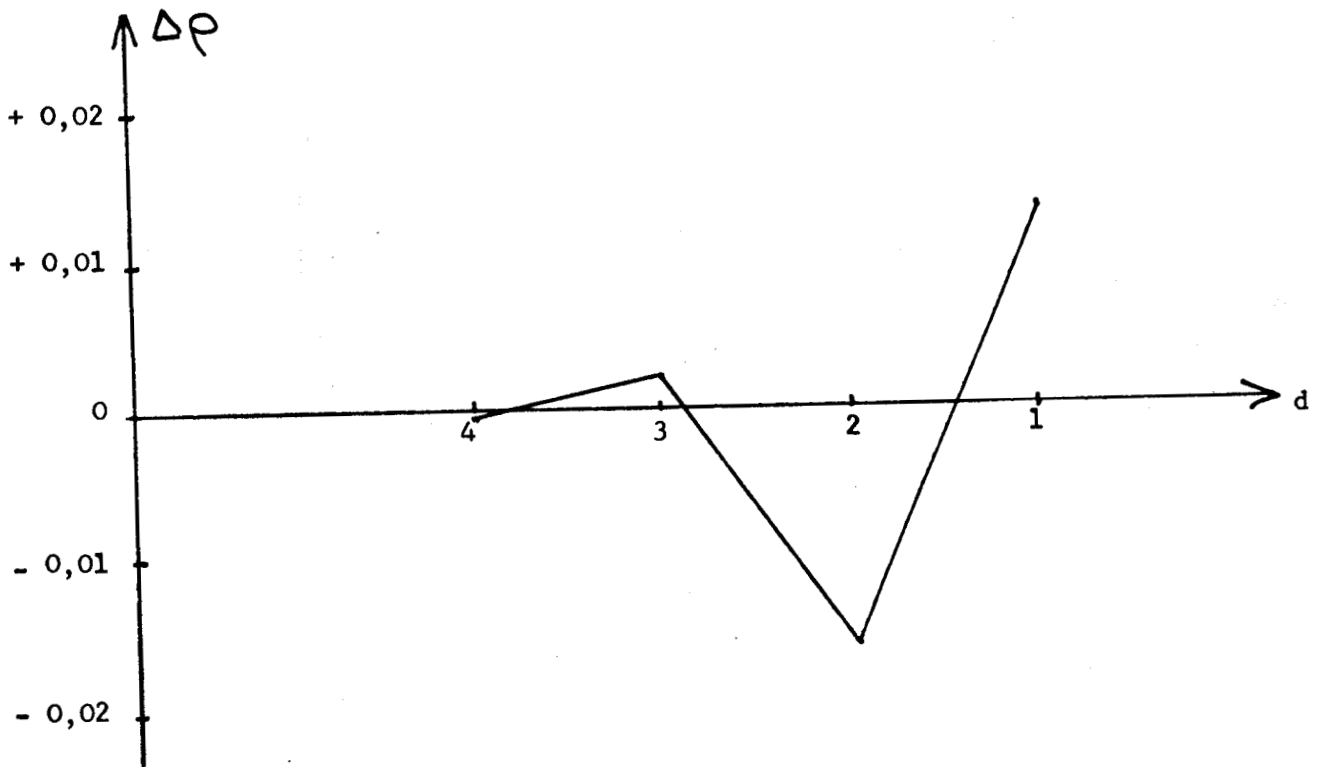


Figure 11

Variation de charge sur les plans voisins de la surface ( $\theta = 1$ ).

d égal à 1 correspond à la lère couche en surface.



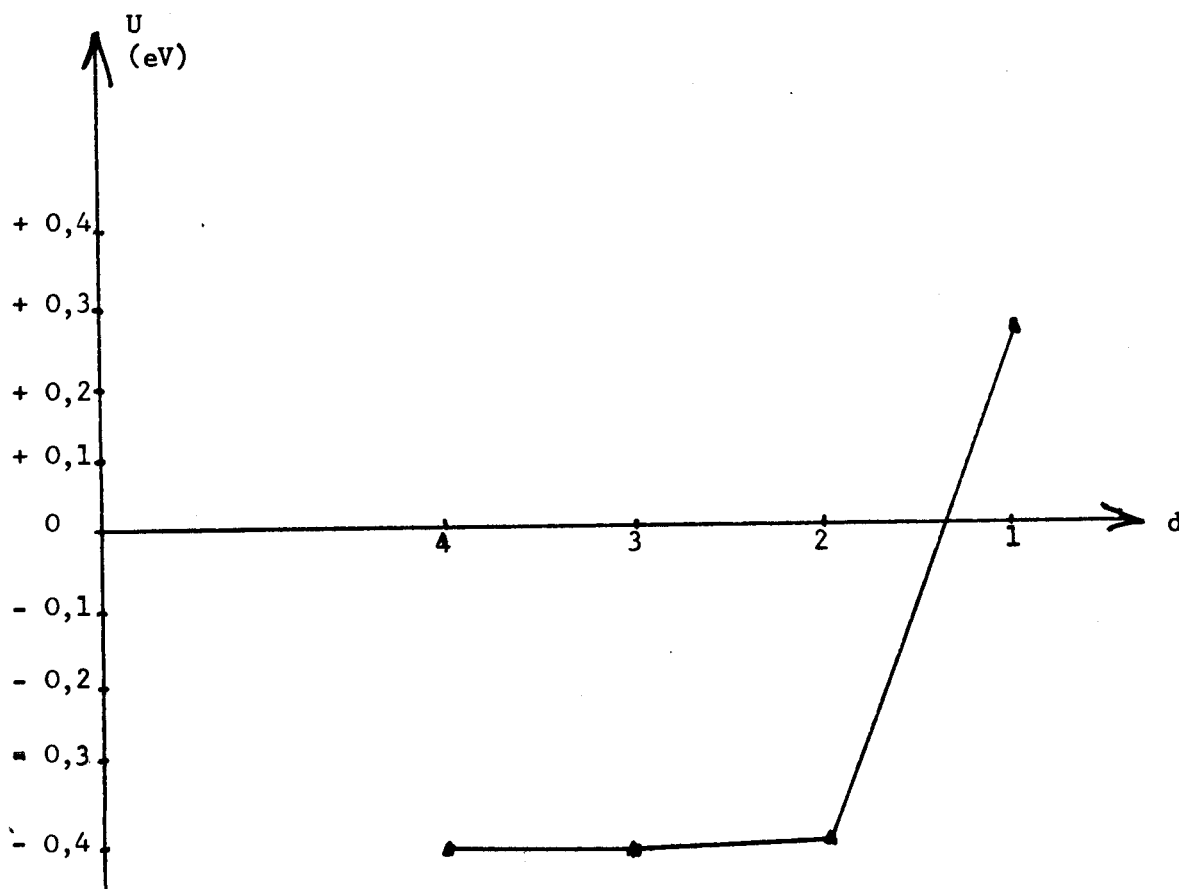


Figure 12

Variation de potentiel sur les plans voisins de la surface ( $\theta = 1$ )

$d$  égal à 1 correspond à la lère couche en surface.





- 3) L'écran est quasi total entre les atomes des deux premiers plans.  
(Les plans sont numérotés à partir du vide).

$$\text{Pour } N_A = 6 \text{ par exemple, } \Delta\rho_1 = 0,01368$$
$$\Delta\rho_2 = - 0,01561$$

soit  $\Delta\rho_1 + \Delta\rho_2 = 0,002$  que l'on peut considérer comme nul à 1,5 % près.

- 4) Les variations de charge deviennent rapidement négligeables. Déjà, lorsque l'on pénètre à l'intérieur du cristal, à partir du quatrième plan elles sont de l'ordre du millième d'électron, soit cinq à dix fois plus faibles que celles des deux premiers plans. Il faut noter aussi que notre modèle ne tenant compte que des moments de la densité d'états inférieurs ou égaux à 2, ne peut rendre compte correctement des oscillations de charge à grande distance de la surface. De plus, la linéarisation (II.13) est en fait une approximation de Thomas Fermi (potentiels et charges sont proportionnels). Néanmoins nous avons vérifié que la solution exacte du système (II.2, II.6) ainsi que l'introduction de moments d'ordre plus élevé ( $\mu_3$  et  $\mu_4$ ) ne changeraient pas de façon appréciable les résultats dans le cas d'une surface (100) d'un cristal cubique simple.

Les remarques 3) et 4) nous permettent une évaluation rapide du potentiel de couche dipolaire.

En effet, sachant que  $\Delta\rho_1$  est peu différent de  $\Delta\rho_2$  et que tous les autres  $\Delta\rho_i$  sont quasi nuls, VDIP devient sensiblement égal à :

$$\text{VDIP} = - \frac{4\pi d}{S} \Delta\rho_1 \times 27,2 \text{ eV}$$

Appliquons ce raisonnement au cas ci-dessus :

$$\text{VDIP} = - J \Delta\rho_1$$

$$J = 68 \text{ eV pour un cubique simple}$$

$$N_A = 6 \text{ donne } \Delta\rho_1 = 0,01368$$

$$\text{VDIP} = 0,89 \text{ eV}$$

Nous retrouvons pour VDIP une valeur du même ordre de grandeur que celle de la figure (10) (à 1,5 % près). Nous obtenons ainsi une règle simple pour déterminer la variation de VDIP.

Lorsque  $N_A$  varie de 1 à 9, la variation de VDIP est inverse de celle de  $\Delta\rho_1$ .

Les figures (13) et (14) représentent les variations de  $\Delta\rho_1$  et  $U_1$  au cours de l'adsorption d'un métal dont le nombre  $N_A$  d'électrons  $d$  varie de 1 à 9, dans les mêmes conditions que précédemment.

- Lors de l'adsorption, le niveau atomique des atomes adsorbés tend à se remplir si  $N_A$  est plus grand que 5. VDIP est négatif. Le travail de sortie augmente. Lorsque  $N_A$  est plus petit que 5, le niveau atomique tend à se vider. VDIP est positif. Le travail de sortie diminue. Les variations de charge sont nulles lorsque  $N_A$  est égal à 5. Le travail de sortie reste constant.

Des résultats similaires sont obtenus pour l'étude de l'adsorption d'une couche complète sur la face 100 d'un cristal cubique centré. La distance entre plans (100) est dans ce cas deux fois plus faible pour une même maille de surface. Les termes d'interaction coulombienne  $X_{ij}$  sont pratiquement proportionnels à  $d_{ij}$  (appendice) et vont donc être deux fois plus faibles. Les variations de charge seront environ deux fois plus fortes et VDIP reste sensiblement identique.

Nous venons de voir dans un cas simple de recouvrement que le modèle self-consistent approché paraissait valable.

Nous allons maintenant l'appliquer à l'étude de l'adsorption d'atomes d'un métal donné sur la face 100 d'un cristal cubique centré en fonction du recouvrement.

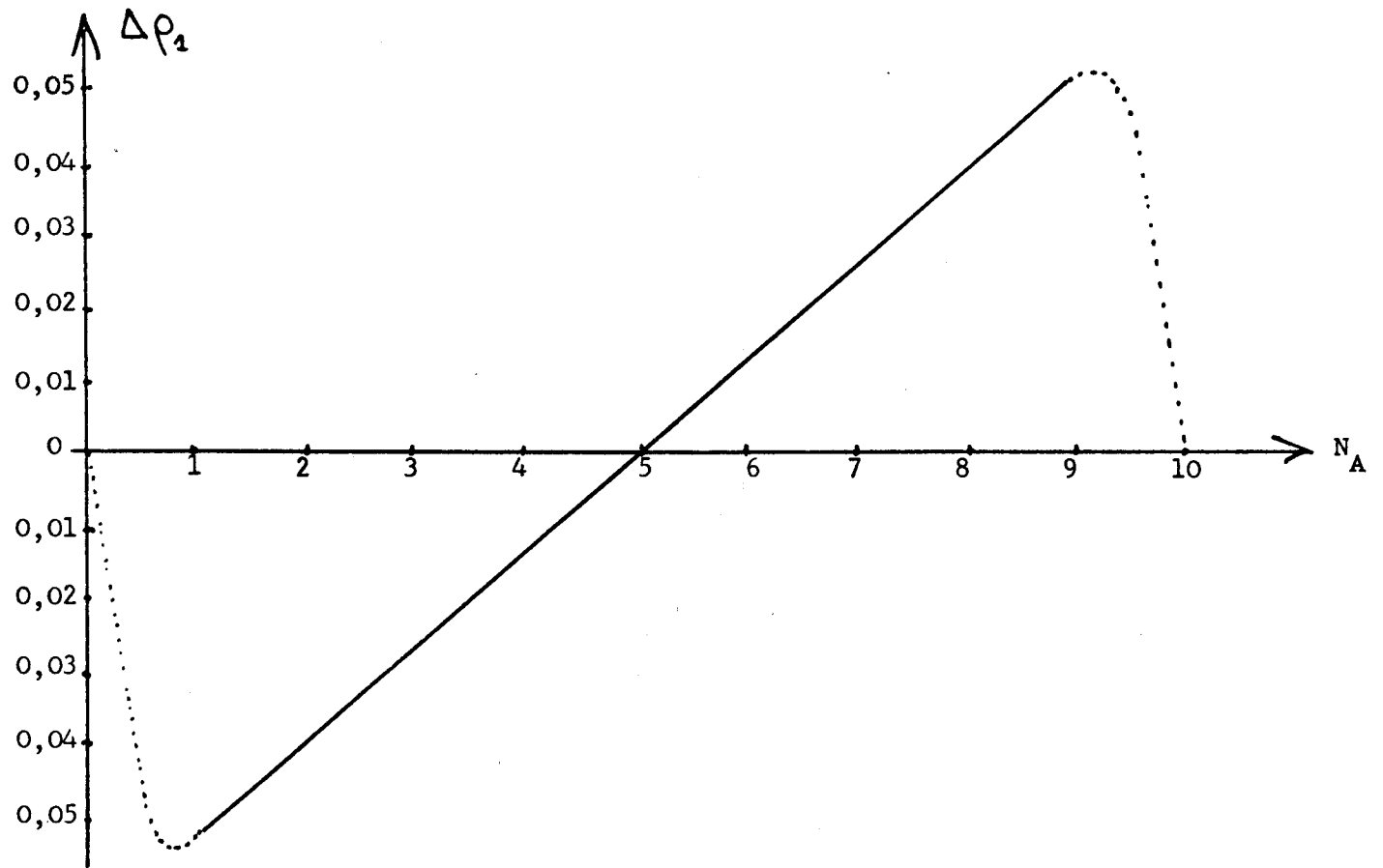


Figure 13

Variation de charge sur le plan de surface au cours de l'adsorption d'une monocouche d'atomes dont le nombre  $N_A$  d'électrons d varie de 1 à 9.



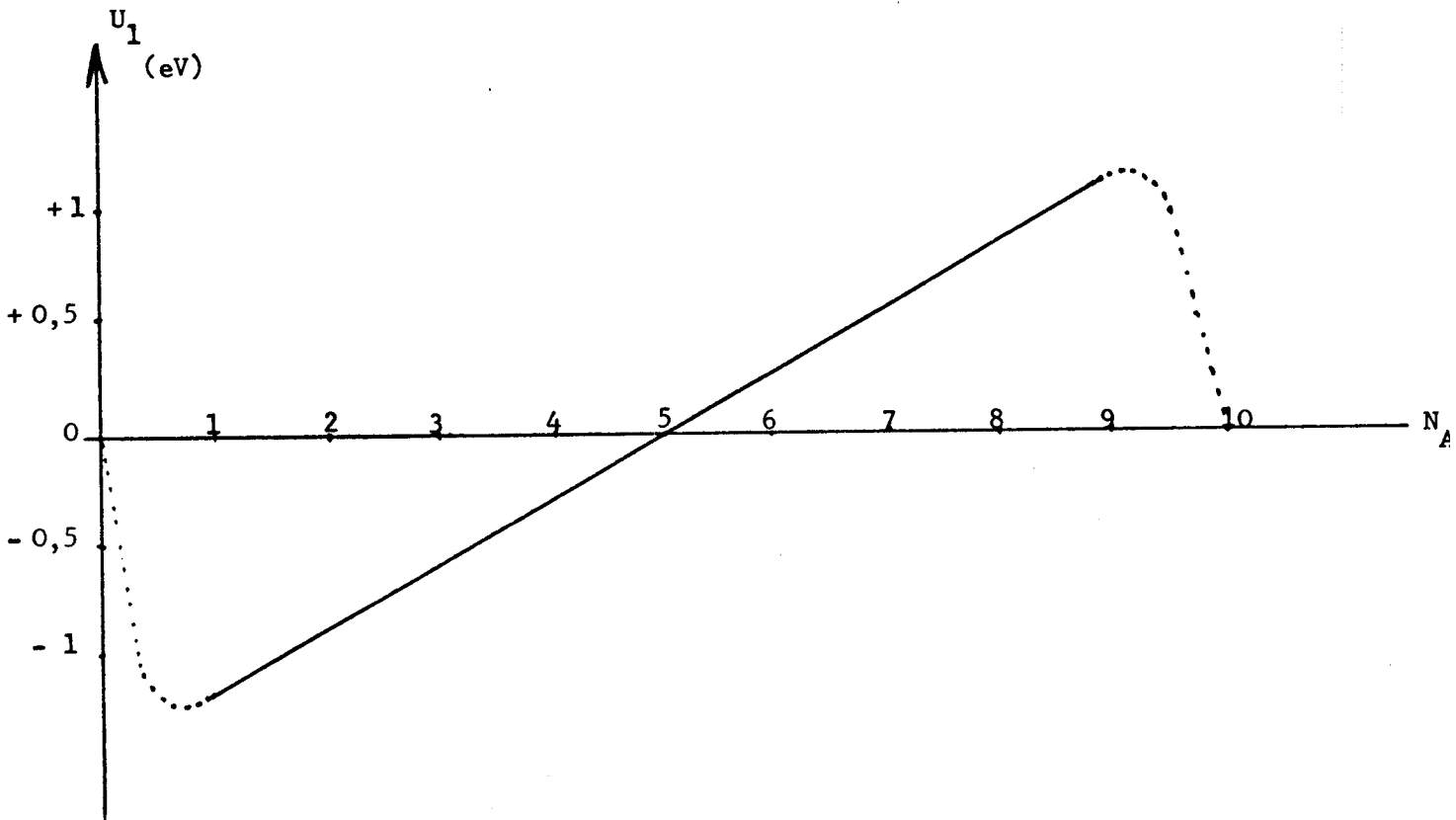


Figure 14

Variation de potentiel sur le plan de surface au cours de l'adsorption d'une monocouche d'atomes dont le nombre  $N_A$  d'électrons d varie de 1 à 9.



- Etude de l'adsorption en fonction du recouvrement

Le tungstène possède la structure cubique centrée. Nous nous limitons donc à l'étude de l'adsorption d'atomes sur la face 100 d'un cristal cubique centré. D'après le tableau 1,  $\beta_1$  est égal à 0,65 eV. D'autre part, nous choisissons dans un premier temps :

$$\beta_2 = 0,65 \text{ eV}$$

$$E_{d_A} = - (N_A - 5) \text{ eV} = - 1 \text{ eV}$$

$$N_A = 6$$

Ces trois données correspondent approximativement aux caractéristiques d'adatoms de Rhénium.

Le recouvrement  $\theta$  varie de 0 à 4 par pas de 1/4 et lorsque  $\theta$  n'est pas entier, le nombre d'atomes par maille élémentaire sur la couche en surface varie de 1 à 3.

Pour  $\theta$  égal à 1/2, il existe deux arrangements périodiques simples des adatoms comme le montre la figure 15

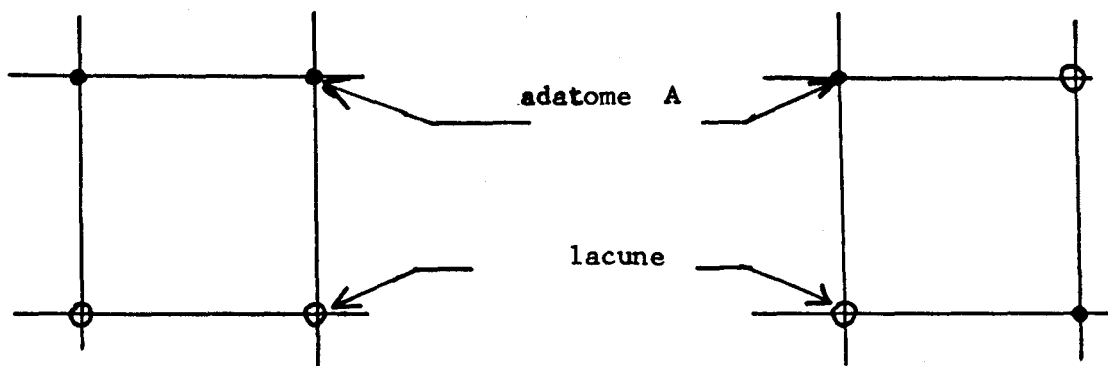


Figure 15 : Arrangements périodiques simples des adatoms dans le cas de recouvrement 1/2

Les deux configurations donnent des résultats sensiblement différents tout en restant du même ordre de grandeur. Ceci laisse supposer qu'à recouvrement égal, VDIP ne dépend pas trop de la répartition des atomes dans le plan de surface. Ceci n'est certainement plus exact si les adatoms forment des microcristaux d'épaisseur non négligeable au lieu de s'établir uniformément sur la surface du tungstène.

Nous avons tracé sur la figure (16) les deux valeurs de variations de charge obtenues pour  $\Theta$  égal à  $1/2$ . Elles se différencient uniquement lorsque  $\Theta$  est plus petit que 1.

D'autre part nous avons constaté que :

- les variations de charge dues à la surface sont assez faibles
- les transferts de charge se font surtout entre atomes de tungstène et atomes de Rhénium au voisinage de l'interface W-Rh
- l'écran est quasi total entre atomes situés de chaque côté de l'interface W-Rh.

Il semble donc plus judicieux de numéroté les plans non plus à partir du vide comme précédemment, mais à partir de l'interface W-Rh comme indiqué sur la figure (16). Les plans d'atomes de Rhenium sont appelés  $A_1, A_2$  ; les plans d'atomes de tungstène sont appelés  $W_1, W_2$ .

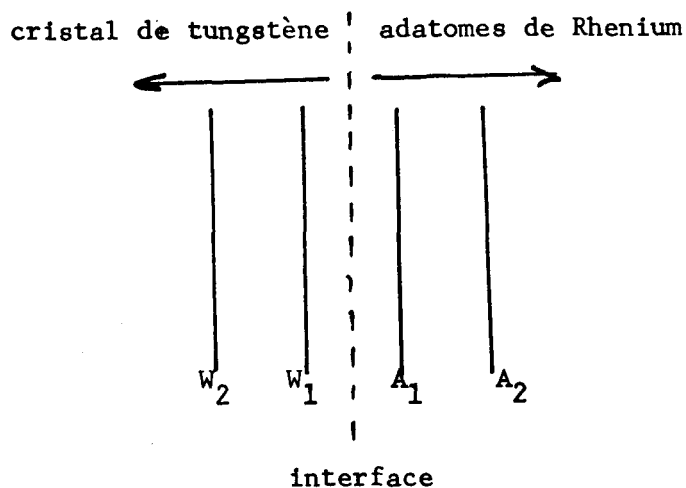


Figure 16 : Numérotation des plans d'atomes par rapport à l'interface.

Ainsi la figure (17) montre les variations de charge  $\Delta\rho_{A_1}$ ,  $\Delta\rho_{A_2}$ ,  $\Delta\rho_{W_1}$ ,  $\Delta\rho_{W_2}$  en fonction du recouvrement  $\Theta$ .

Nous pouvons faire deux remarques intéressantes :

- Pour chaque variation de charge il existe une discontinuité de pente au cours de l'adsorption, lorsque  $\Theta$  passe une valeur entière parce que de façon théorique, nous prenons brusquement en compte un plan supplémentaire d'atomes.
- Pour  $\Theta$  plus petit que 1,  $\Delta\rho_{A_1}$  décroît rapidement au fur et à mesure que  $\Theta$  croît et que  $X_{11}$  augmente.

A partir des variations de charge, nous calculons facilement le potentiel de couche dipolaire ; la variation de VDIP en fonction du recouvrement est montrée en figure (18). Puisque dans notre modèle, VDIP est nul pour  $\Theta$  égal à 0, la figure (18) donne aussi l'opposé de la variation du travail de sortie au cours de l'adsorption.

Pour  $\Theta$  égal à 3 ou 4, VDIP tend vers une valeur correspondant à la différence entre  $W_{Rh}$  et  $W_w$ . Cette valeur limite est de l'ordre de 0,68 eV. Elle est beaucoup plus faible que celle obtenue lors de l'adsorption d'atomes alcalins sur une surface d'un cristal de tungstène.

Par exemple, la variation du travail de sortie du tungstène lors de l'adsorption d'atomes de Potassium passe par un minimum de - 2,8 eV puis remonte pour  $\Theta$  plus grand que 1 vers (- 2 eV)<sup>15</sup>.

Lors de l'adsorption d'atomes de Césium, elle passe par un minimum de - 3/2 eV et tend pour  $\Theta$  plus grand que 1 vers - 3 eV<sup>16</sup>. Les atomes des métaux alcalins ont sur leur couche périphérique un électron s peu lié à l'atome. Les transferts de charge sont plus faciles et rendent la variation du travail de sortie plus importante.

Les variations de VDIP autour de la valeur limite sont dues aux oscillations de charge. Pour un grand nombre de couches adsorbées, elles tendent vers une oscillation périodique, négligeable vu son ordre de grandeur. (L'amplitude de l'oscillation ne dépasse pas 5 % de la valeur limite).

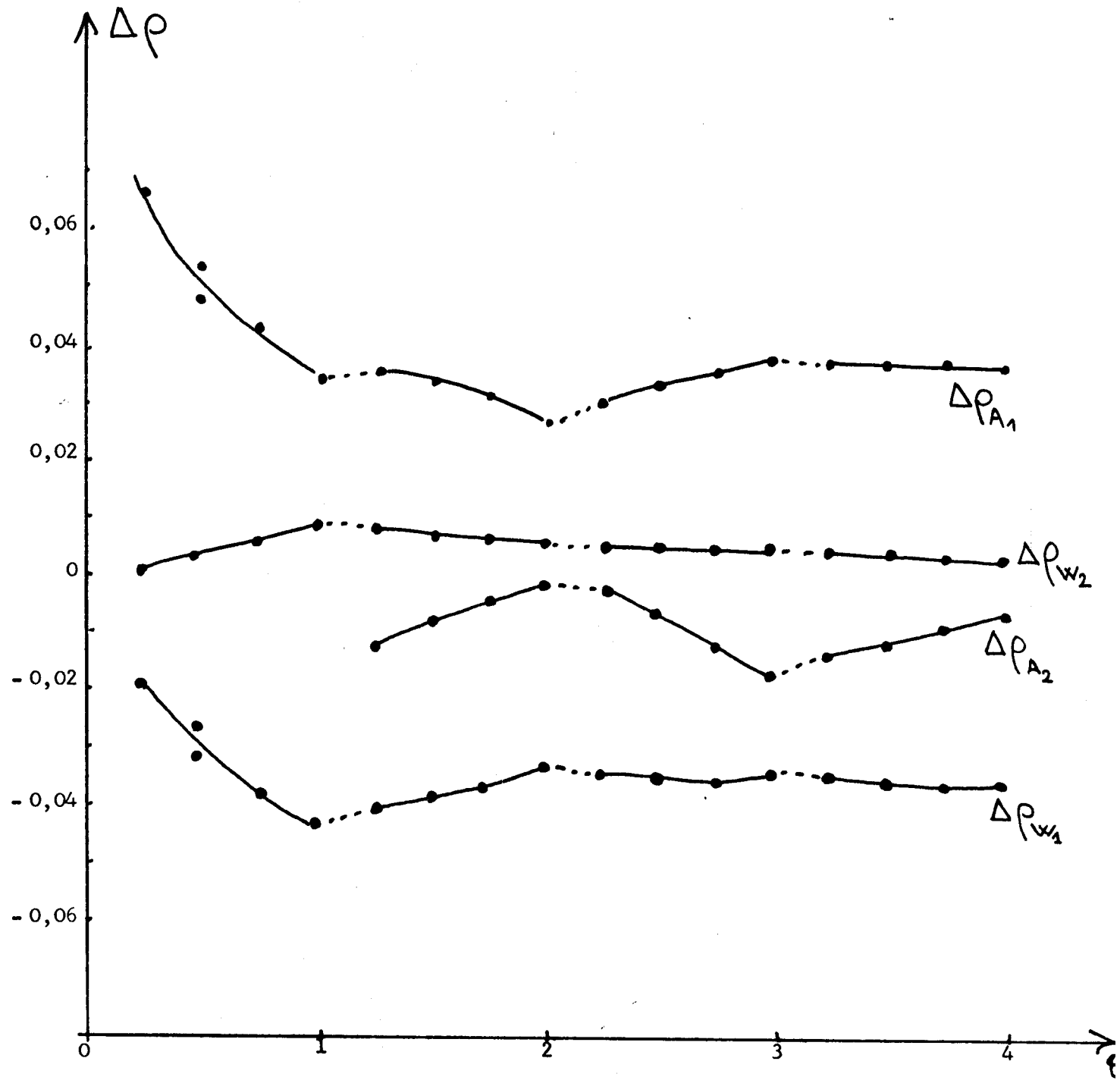


Figure 17

Variations de charge en fonction du recouvrement.





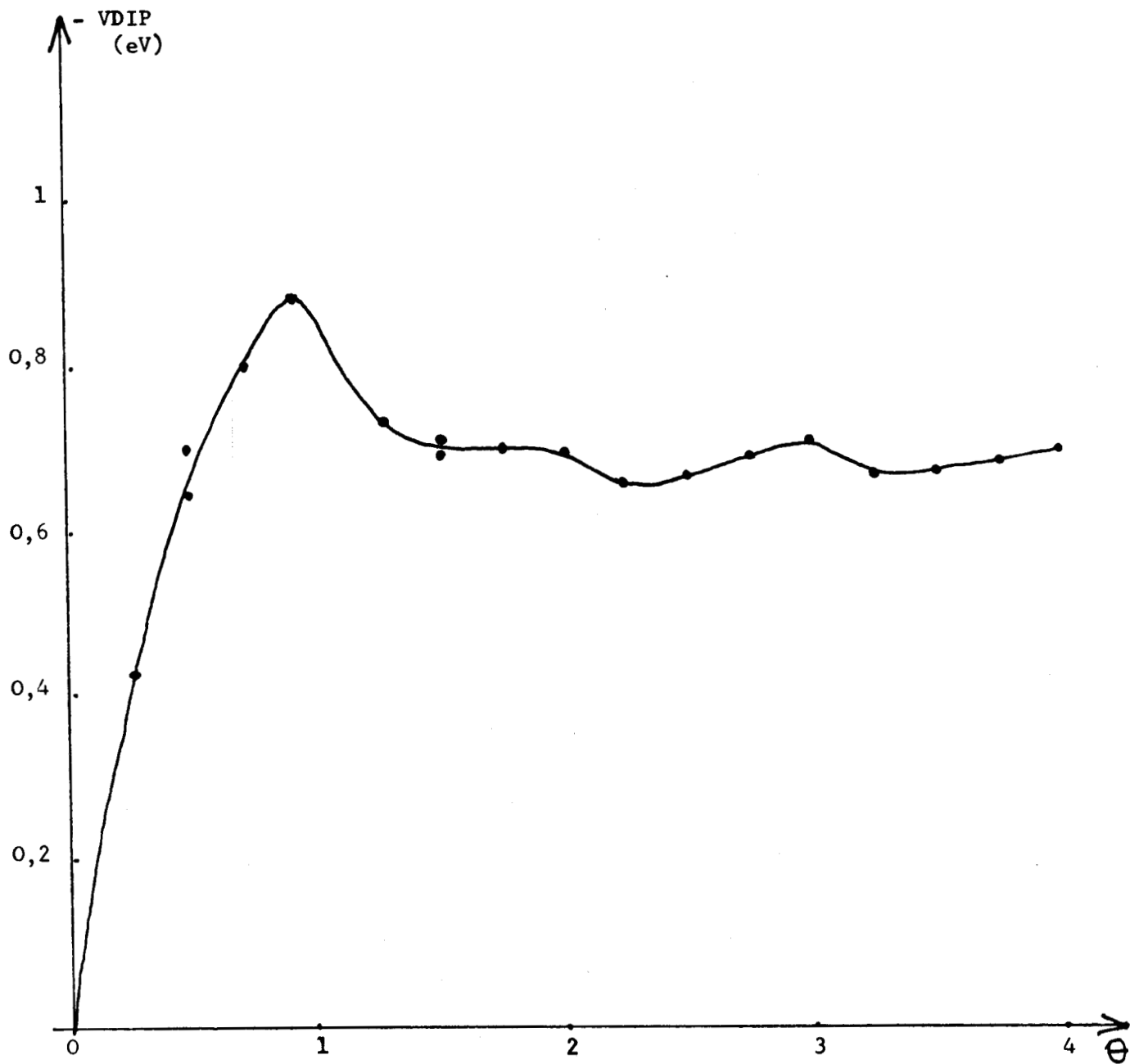


Figure 18

Variation du potentiel de couche dipolaire en fonction du recouvrement.



On observe d'autre part un minimum très net de VDIP lorsque  $\theta$  est égal à 1. Ceci est dû à une structure cristalline différente pour  $\theta$  supérieur à 1 et non à un effet de dipolarisation des dipôles comme celui étudié par Toppings<sup>17</sup>.

Nous avons donc obtenu un assez bon modèle pour décrire la variation du travail de sortie du tungstène lors de l'adsorption d'atomes d'un métal donné.

Nous pouvons maintenant comparer nos résultats théoriques et les résultats expérimentaux.

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

Il paraît intéressant, dans un premier temps, de donner un bref aperçu des méthodes employées expérimentalement pour mesurer la variation du travail de sortie d'un métal donné au cours de l'adsorption d'atomes d'un autre métal. D'autre part, dans les calculs précédents, nous avons toujours donné à  $E_{dA}$  la valeur théorique de  $-(N_A - 5)_{eV}$ . Nous verrons en section II.4.2. une autre manière d'évaluer le niveau moyen dans le solide. Alors nous pourrons de façon satisfaisante comparer en section II.4.3. points théoriques et courbes expérimentales.

##### II.4.1. Méthodes expérimentales

Il existe principalement deux méthodes expérimentales pour mesurer la variation du travail de sortie d'un métal au cours de l'adsorption d'atomes d'un métal différent<sup>22</sup>.

##### A) La méthode de la différence de potentiel de contact

Lorsque l'on met en contact électrique deux conducteurs A et B à la même température, ayant respectivement les travaux de sortie  $W_A$  et  $W_B$ , il y a passage d'un courant jusqu'à l'obtention de l'équilibre quand les niveaux de Fermi des deux conducteurs sont alignés. Il se crée une différence de potentiel  $V'_{AB}$  entre l'intérieur des deux métaux. On obtient alors (figure 5) :

$$V'_{AB} = \mu_B - \mu_A \quad (\text{II.14})$$

tandis qu'à l'extérieur des métaux on mesure  $V_{AB}$  appelé différence de potentiel de contact tel que :

$$V_{AB} = W_B - W_A \quad (II.15)$$

Si les deux métaux ne sont pas à la même température, il faut ajouter au terme de droite de l'équation (II.15) une variable thermoélectrique.

D'autre part, la mesure d'une différence de potentiel est souvent liée à la mesure d'un courant. Or le courant circulant à l'intérieur des deux métaux peut être très faible et donc non mesurable. Pour l'augmenter, il est possible d'introduire par un circuit extérieur un potentiel  $V_e$  reliant les deux métaux.

On peut mettre directement A et B en contact électrique. Mais en général on passe par l'intermédiaire d'un troisième conducteur C. A est d'abord mis en contact avec C. On note le potentiel appliqué  $V_e$  égal à  $V_1$  pour l'obtention d'un certain courant fixé. On substitue B à A et on note  $V_e$  égal à  $V_2$  pour l'obtention du même courant

$$V_{AB} = V_1 - V_2$$

La mesure de la différence des potentiels  $V_1$  et  $V_2$  peut être faite par exemple, en envoyant sous incidence normale un faisceau étroit d'électrons lents sur la cible (A puis B). On relève le courant de la cible en fonction du potentiel appliqué sur la cible. Le décalage entre les deux courbes obtenues avec A puis B permet de connaître  $V_{AB}$ .

Dans le cas de l'adsorption, A est le cristal de tungstène pur, B, le cristal de tungstène plus les atomes adsorbés.

#### B) La méthode de l'émission par champ

Elle consiste à appliquer un fort champ électrique, normal à la surface d'un cristal afin d'abaisser la barrière de potentiel existant à la surface. Les électrons ont alors une probabilité assez forte de passer cette barrière de potentiel par effet tunnel. La valeur du champ électrique permet d'évaluer le travail de sortie.

Il reste ensuite à déterminer le recouvrement  $\Theta$ . Pour cela, on

mesure la fréquence naturelle d'oscillation d'un quartz qui reçoit le même nombre d'atomes que le substrat. Le quartz est préalablement étalonné par une méthode interférométrique afin de connaître l'épaisseur du film déposé sur le cristal.

#### II.4.2. Evaluation du niveau moyen $d$ dans le solide

La valeur limite de VDIP pour  $\theta$  élevé est égale à la différence entre le travail de sortie du tungstène  $W_w$  et celui du métal A  $W_A$ . (figure 5). Elle est donc reliée à l'énergie du niveau moyen dans le solide  $E_{dA}$ . Pour pouvoir mieux comparer les résultats théoriques aux résultats expérimentaux, il est alors préférable d'ajuster  $E_{dA}$  au travail de sortie  $W_A$  dans le cas de recouvrements élevés. Or, dans ce cas, les couches adsorbées en surface ne subissent pratiquement plus l'influence du cristal de tungstène ; le calcul de  $E_{dA}$  se réduit ainsi au problème de la création d'une surface d'un cristal A. Nous le traitons dans l'approximation des liaisons fortes et par la méthode des moments<sup>18</sup>.

$$W_A = -VDIP_A - E_{FA} \quad (II.16)$$

La création d'une surface diminue le nombre des liaisons des atomes en surface et provoque donc une variation des moments d'ordre 1 et 2 et de la densité d'état. Il apparaît des oscillations de charge  $\Delta\rho_i$  et un potentiel de couche dipolaire  $VDIP_A$ . Comme dans le cas de l'adsorption, les variations de charge  $\Delta\rho_i$  sont très faibles, moins que 0,02 électron<sup>18</sup> et sont localisées près de la surface.

Nous approximations alors  $VDIP_A$  au potentiel  $U_I$  de chaque atome du plan de surface.

D'après les équations (II.2) à (II.6) nous obtenons :

$$\Delta\rho_i = \frac{10}{\sqrt{2\pi}} \int_{(E_{FA} - E_{dA}) / (N_v \beta^2)^{1/2}}^{(E_{FA} - E_{dA} - U_1) / (N_s \beta^2)^{1/2}} \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du \quad (II.17)$$

$N_v$  est égal au nombre de premiers voisins en volume et  $N_s$  au nombre de premiers voisins en surface.

Etant donné les valeurs très faibles des variations de charge, on peut calculer simplement  $U_1$  en supposant  $\Delta Q_1$  nul. On trouve alors<sup>18</sup> :

$$U_1 = (E_{F_A} - E_{d_A}) \left[ 1 - \frac{N_S}{N_V} \right]^{1/2} \quad (\text{II.18})$$

Nous prenons toujours l'origine des potentiels à l'extérieur du cristal. Alors (figure 19) :

$$\text{VDIP}_A = -U_1 = - (E_{F_A} - E_{d_A}) \left[ 1 - \frac{N_S}{N_V} \right]^{1/2} \quad (\text{II.19})$$

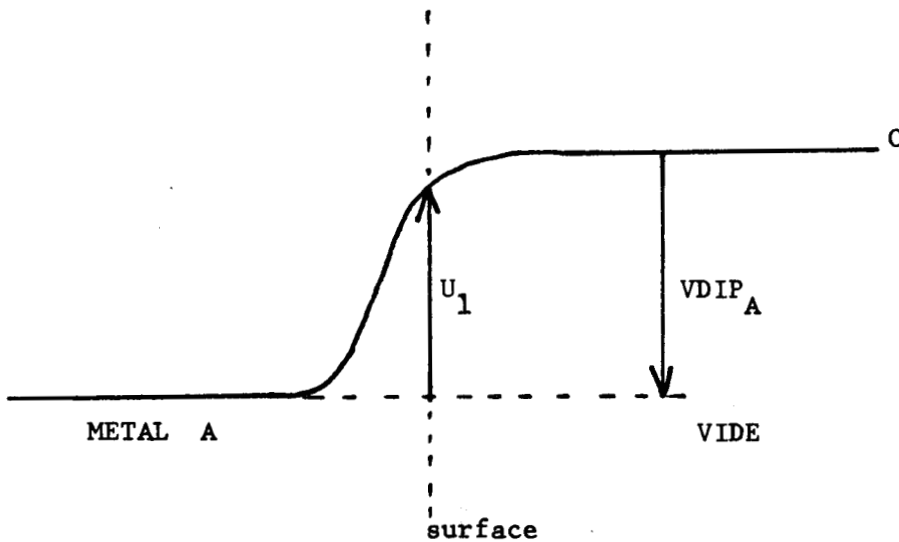


Figure 19 : Approximation du potentiel de couche dipolaire

Le niveau de Fermi est donné par :

$$N_A = \frac{10}{\sqrt{2\pi}} \int^{(E_{F_A} - E_{d_A}) / (N_v \beta^2)^{1/2}} \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du \quad (\text{II.20})$$

La combinaison des équations (II.16), (II.19) et (II.20) permet d'évaluer le niveau d'énergie  $E_{d_A}$  et comparer ainsi nos calculs aux résultats expérimentaux.

#### II.4.3. Comparaison avec les résultats expérimentaux

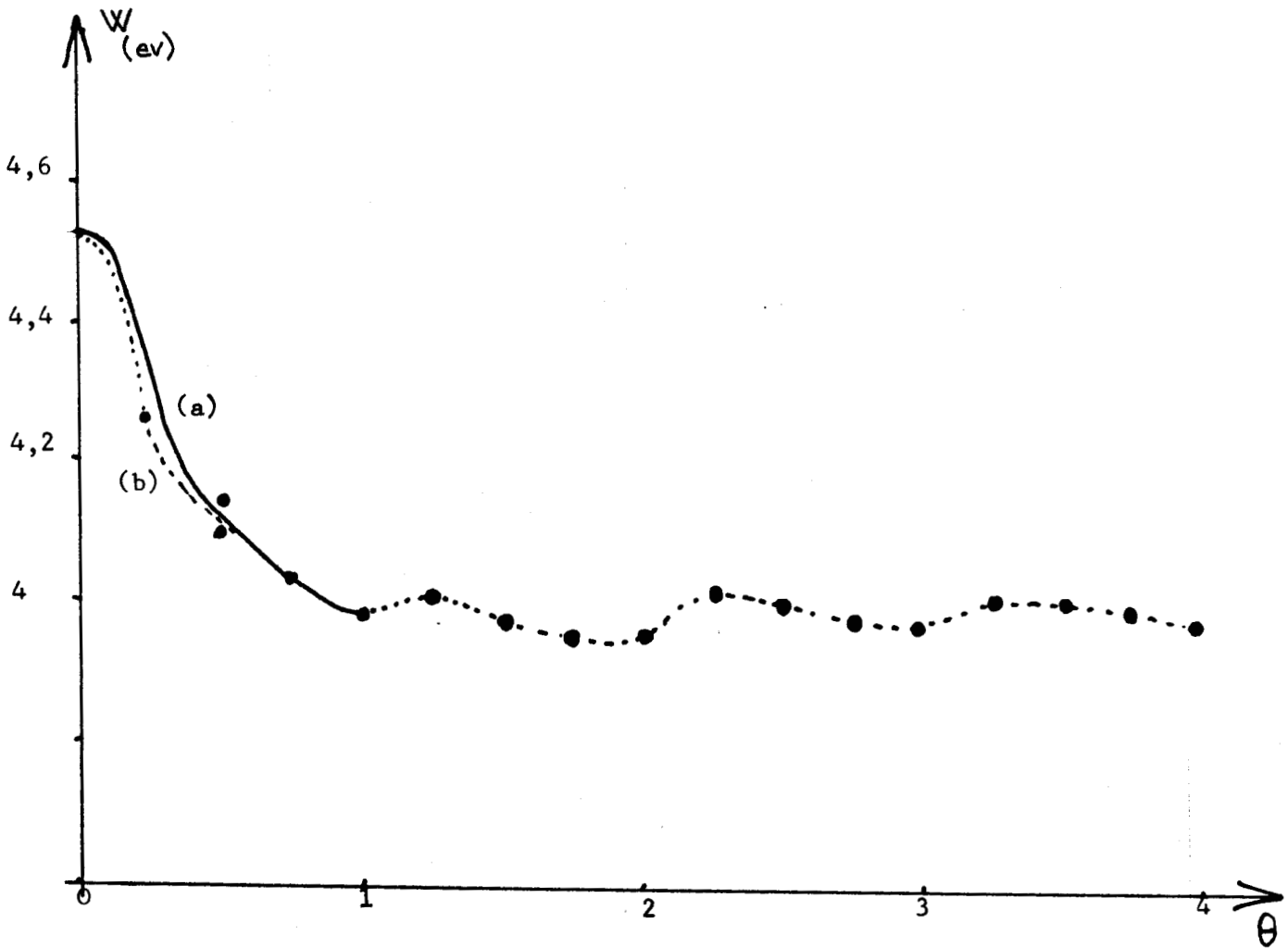
Les résultats expérimentaux sont peu nombreux. Ils concernent le titane<sup>19</sup>, le strontium<sup>20</sup> et le nickel<sup>21</sup> sur des surfaces de tungstène.

Le tableau 2 résume les valeurs données aux différents paramètres utilisés. Les figures (20), (21) et (22) montrent respectivement la variation du travail de sortie du tungstène au cours de l'adsorption d'atomes de Ti, Sr et Ni.

	Titane	Strontium	Nickel
$N_A$	3	1	9
$E_{d_A}$ (eV)	0,98	2,54	- 0,85
$\beta_2$ (eV)	0,46	0,56	0,46

Tableau 2

Valeurs des différents paramètres utilisés



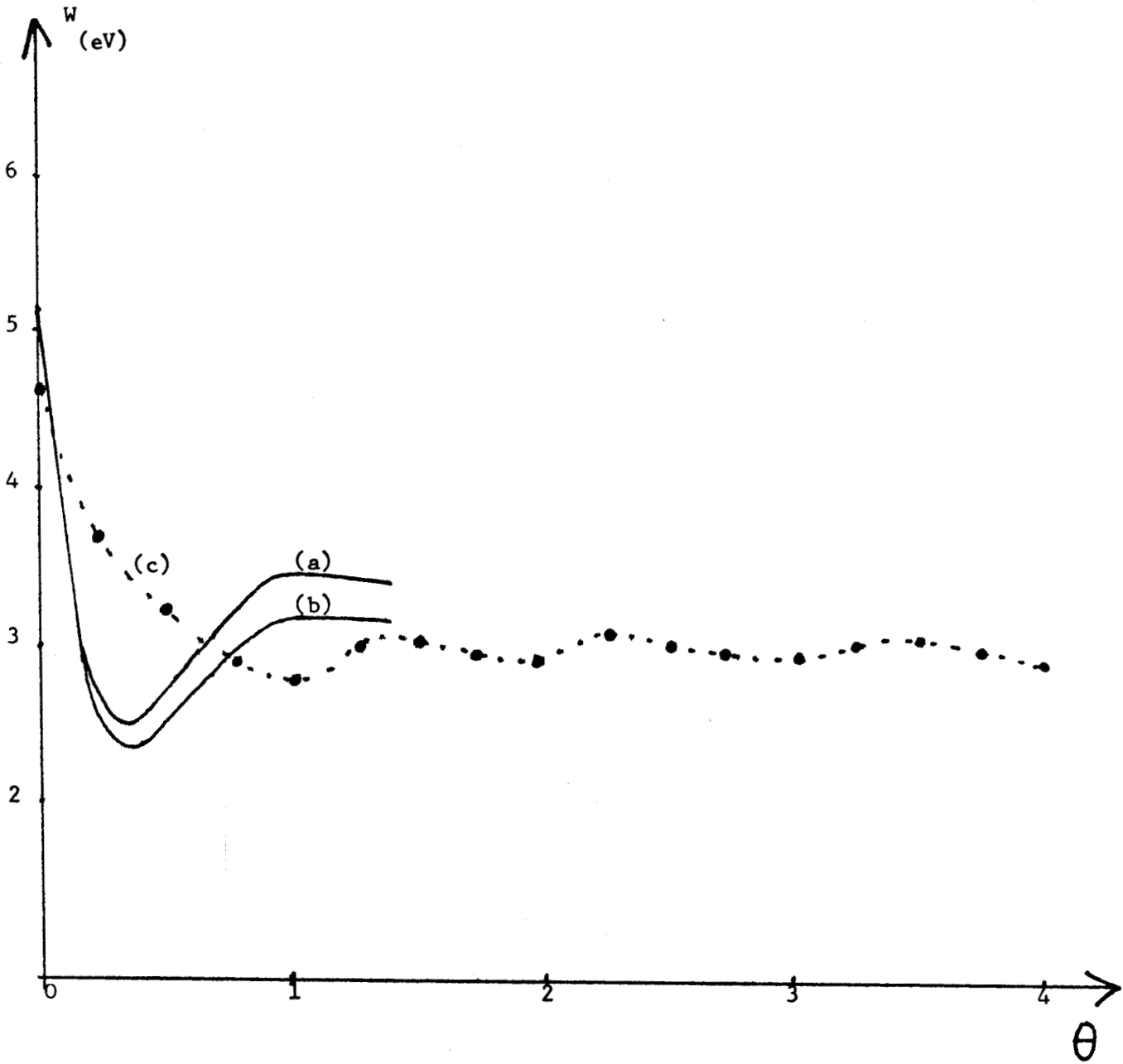
(a) courbe expérimentale

(b) courbe théorique

Figure 20

Variation du travail de sortie du tungstène au cours de l'adsorption d'atomes de titane.





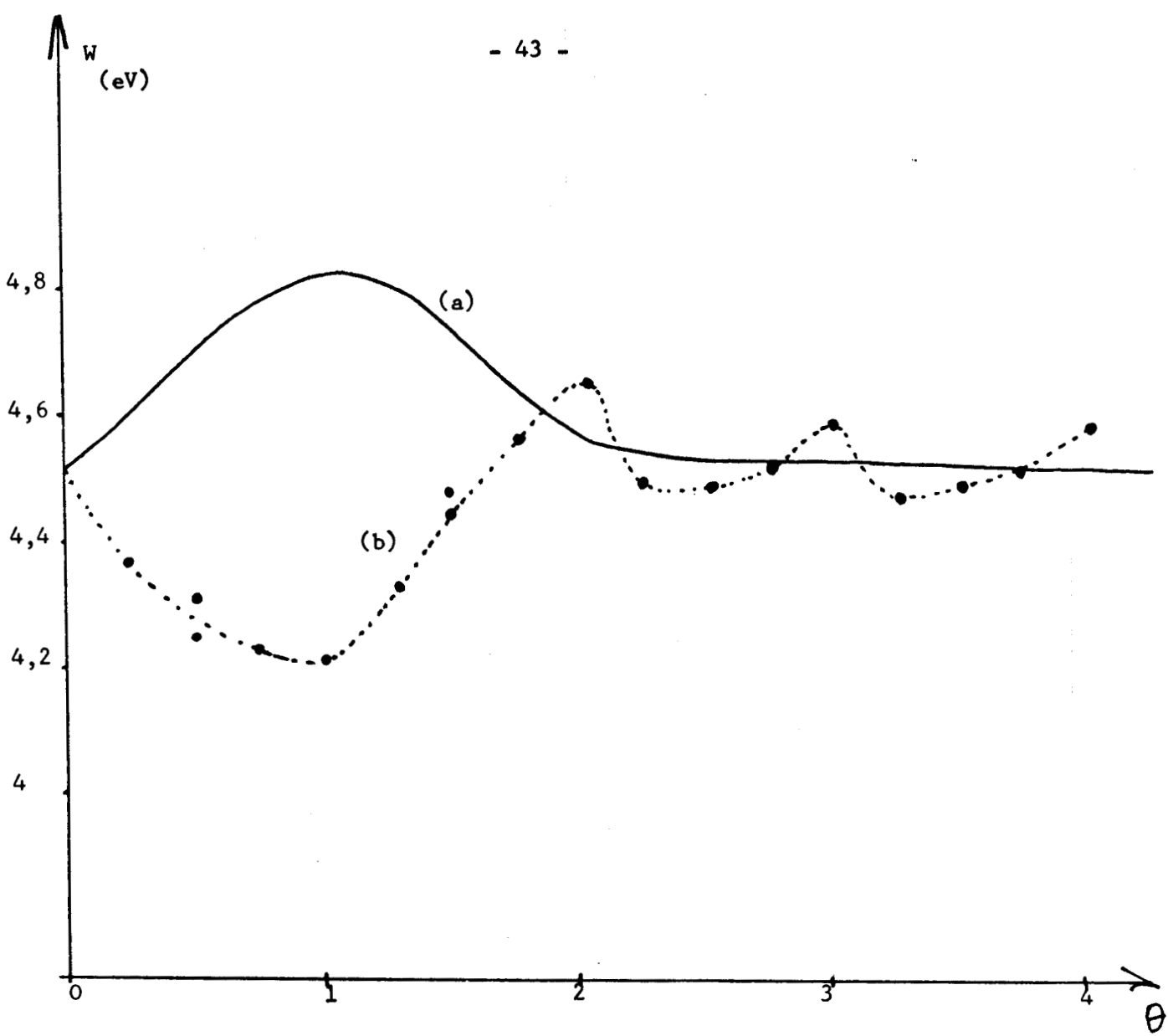
(a) méthode de potentiel de contact  
courbes expérimentales  
(b) méthode de l'émission par champ  
courbe théorique  
(c)

Figure 21

Variation du travail de sortie du tungstène au cours de l'adsorption d'atomes de strontium.







(a) courbe expérimentale  
(b) courbe théorique

Figure 22

Variation du travail de sortie du tungstène  
au cours de l'adsorption d'atomes de nickel.



- 1) Pour le titane, le recouvrement  $\Theta$  ne correspond pas tout à fait au nombre de couches déposées en surface. Les expérimentateurs ont fixé la valeur  $\Theta$  égale à 1 lorsque le travail de sortie atteignait sa valeur limite égale à 3,95 eV correspondant à un temps d'émission d'atomes de titane de 350 secondes. Alors la graduation en temps se transpose directement en graduation en  $\Theta$ . Il se peut donc que la valeur limite soit atteinte pour un nombre réel de couches adsorbées plus grand que 1. Mais ceci ne change en rien l'allure générale de la courbe et nous obtenons une bonne concordance avec les résultats expérimentaux.
- 2) Pour le strontium, notons d'abord la légère différence entre les courbes expérimentales a) et b) ; la première a été obtenue par la méthode de potentiel de contact, la seconde par la méthode de l'émission par champ. Les points calculés diffèrent de la courbe expérimentale lorsque  $\Theta$  est plus petit que 1. En effet, le niveau d'énergie  $E_{dA}$  fixe la valeur limite de VDIP et la valeur de  $\Theta$  pour laquelle VDIP est minimal. Dans le cas du strontium correspondant à une bande d presque vide, nous nous trouvons juste à la limite de validité de notre modèle.
- 3) Il en est de même du nickel dont la bande d est presque pleine. De plus, la valeur donnée à  $E_{dA}$  pour le nickel est très faiblement négative (- 0,85 eV) et tend à renverser le signe de VDIP. Le modèle employé pour décrire le travail de sortie ne semble pas donner des résultats suffisamment précis pour expliquer ensuite dans le cas du nickel des variations de l'ordre de 0,2 à 0,3 eV. Nous avons également noté que dans ce cas la contribution des électrons s n'est certainement pas négligeable.

D'autre part, nous avons supposé qu'il n'y avait pas de changement de structure lors de l'adsorption. Or, si le tungstène est un cubique centré, le titane est un hexagonal compact, le strontium et le nickel, des cubiques faces centrées. Il y a donc modification du nombre de liaisons entre atomes premiers voisins et des paramètres cristallins. A cela s'ajoute un troisième facteur rendant difficile la comparaison avec les résultats expérimentaux : c'est le choix de la surface sur laquelle s'ad-

sorbent les atomes. Nous avons toujours considéré dans nos calculs une face 100 différente donc de la face 110 choisie par les expérimentateurs dans le cas du strontium et du nickel.

Ceci nous amène à formuler plusieurs remarques afin d'améliorer notre modèle.

Il faudrait tenir compte :

- du nombre exact d'électrons d dans la bande d du tungstène. Nous nous sommes contentés jusqu'à présent, pour simplifier les calculs, de décrire la bande d du tungstène comme une bande à moitié pleine (elle contient en fait 4,7 électrons). Tenant compte du nombre exact d'électrons d, nous pourrions généraliser aux cas d'autres substrats que le tungstène. Nous aurions alors davantage de résultats expérimentaux. En effet, ceux concernant le tungstène sont très peu nombreux comme nous l'avons vu précédemment.
- des orbitales d réelles au lieu d'approximer la bande d à une bande s
- de la face sur laquelle s'adsorbent expérimentalement les atomes
- de la structure cristalline réelle du titane, du strontium et du nickel ainsi que du désordre des sites d'adsorption.

On pourrait aussi améliorer la description de la densité d'états en tenant compte des moments d'ordre supérieur à 2. Il semble toutefois que l'approximation des liaisons fortes convienne assez bien à ce genre de problème et que la méthode des moments rende possible les modifications à apporter au modèle employé.

### III. ENERGIE DE LIAISON

---

Il paraît intéressant de calculer l'énergie totale d'un cristal de métal de transition après adsorption d'atomes de transition. En effet, la recherche du minimum de cette énergie nous permet de savoir si les atomes adsorbés ont tendance à passer dans le volume ou à rester à la surface. Pour cette étude, nous nous placerons dans le cas général de l'adsorption d'atomes de transition sur un métal de transition quelconque. Nous supposerons simplement que les deux métaux appartiennent à la même série, c'est-à-dire qu'ils ont même intégrale de résonance  $\beta$ .

Nous reviendrons ensuite au cas particulier du substrat de tungstène et nous calculerons l'énergie de liaison d'un adatome à partir de l'énergie du cristal après adsorption, en fonction du nombre  $N_A$  d'électrons d des atomes adsorbés et en fonction du recouvrement.

#### III.1. Energie totale $E_t$

Nous reprenons le modèle utilisé en deuxième partie. Nous considérons les variations de charge nulles. Ceci ne semble pas une trop mauvaise approximation compte-tenu des résultats obtenus précédemment.

##### III.1.1. Calcul de $E_t$

Nous réécrivons l'équation II.3 en la généralisant :

$$\int_{E_F} n_j(E) dE = N_d + \Delta Z_j \quad (III.1)$$
$$\Delta Z_j = 0 \quad \text{pour un atome de réseau}$$
$$\Delta Z_j = N_A - N_d \quad \text{pour un adatome ou une impureté}$$

ce qui détermine le potentiel  $U_j$ .

Le métal formant le substrat est caractérisé par son nombre  $N_d$  d'électrons  $d$ , le niveau de Fermi correspondant  $E_F$ , son énergie de cohésion  $E_c$  et sa tension superficielle  $\gamma$ .  $\gamma_I$  est la tension superficielle du métal d'où proviennent les atomes adsorbés qui possèdent  $N_A$  électrons  $d$ .

L'énergie totale  $E_t$  du cristal après adsorption est :

$$E_t = \sum_j \left\{ \int^{E_F} E n_j(E) dE - (N_d + \Delta Z_j) E d_j - (N_d + \Delta Z_j) U_j - \frac{1}{2} \Delta \rho_j U_j \right\} \quad (\text{III.2})$$

le premier terme de la sommation représente l'énergie "à un électron" des atomes après adsorption. Le deuxième terme correspond à l'énergie apportée par les atomes adsorbés. Les deux derniers termes sont égaux à la variation d'énergie coulombienne comptée deux fois dans l'énergie à un électron (5).

Après développement des calculs nous obtenons en supposant  $\Delta \rho_j$  nul

$$E_T = - 10 \sum_j \left\{ \sqrt{\frac{\mu_j}{2\pi}} \exp - (E_F - \mu_{1j})^2 / 2\mu_j \right\} \quad (\text{III.3})$$

Nous avons vu dans la seconde partie que, pour de faibles valeurs de  $\Delta Z_j$ , la linéarisation de l'équation (II.3) donnait des résultats satisfaisants. Nous allons de la même façon linéariser l'équation (III.1) afin d'exprimer directement  $\mu_{1j}$  en fonction de  $\Delta Z_j$  et de  $E_F$  :

$$\mu_{1j} \simeq - \frac{Z_j}{n(E_F)} \sqrt{\frac{\mu_j}{\mu}} + E_f \left( 1 - \sqrt{\frac{\mu_j}{\mu}} \right) \quad (\text{III.4})$$

$$\text{avec } n(E_F) = \frac{10}{\sqrt{2\pi\mu}} \exp - \frac{E_F^2}{2\mu}$$

$\mu$  est égal au moment d'ordre 2 dans le volume du cristal :

$$\mu = N_v \beta^2$$

Nous reportons alors la valeur de  $\mu_{1j}$  dans l'équation (III.3), et nous développons l'expression de  $E_t$  au premier ordre en  $\Delta Z_j$ .

$$E_t \simeq \sum_j \left\{ - 10 \sqrt{\frac{\mu_j}{2\pi}} \exp \left( - \frac{E_F^2}{2\mu} \right) + 10 \sqrt{\frac{\mu_j}{2\pi}} \exp \left( - \frac{E_F^2}{2\mu} \right) \frac{\Delta Z_j \cdot E_F}{n(E_F)} \right\} \quad (\text{III.5})$$

Nous allons maintenant exprimer  $E_t$  en fonction de l'énergie de cohésion  $E_c$  et de la tension superficielle  $\gamma$  :

L'énergie de cohésion  $E_c$  est l'énergie d'un atome en volume :

$$E_c = - 10 \sqrt{\frac{\mu}{2\pi}} \exp\left(-\frac{E_F^2}{2\mu}\right)$$

et la tension superficielle est égale à la différence d'énergie entre un atome en volume et un atome en surface (5)

$$\gamma = E_c \left( \sqrt{\frac{\mu_S}{\mu}} - 1 \right)$$

$\mu_S$  est égal au moment d'ordre 2 en surface.

$$\mu_S = N_S \beta^2$$

$E_t$  s'écrit alors :

$$E_t = N^{2/3} \gamma + N E_c + \sum_j \sqrt{\frac{\mu_j}{\mu}} \Delta Z_j E_F \quad (\text{III.6})$$

$N$  est égal au nombre d'atomes dans le cristal.  $\Delta Z_j$  étant nul pour un atome du cristal, la somme sur  $j$  s'étendant à tous les atomes se réduit à celles des adatoms ou des impuretés.

### III.1.2. Minimisation de $E_t$

La valeur minimale de  $E_t$  est ainsi donnée par la minimisation du produit  $\sqrt{\mu_j} \cdot \Delta Z_j \cdot E_F$  :

$$\begin{array}{l} \text{1er cas} \\ \Delta Z_j \cdot E_F > 0 \end{array} \quad \begin{array}{l} \Delta Z_j > 0 \\ E_F > 0 \\ \text{ou} \\ \Delta Z_j < 0 \\ E_F < 0 \end{array}$$

la minimisation de  $E_t$  est obtenue avec la valeur de  $\mu_j$  minimale

$$\mu_j = N_S \beta^2$$

les atomes adsorbés restent en surface.

2ème cas

$$\Delta z_j \cdot E_F < 0$$

$$\Delta z_j < 0$$

$$E_F > 0$$

ou

$$\Delta z_j > 0$$

$$E_F < 0$$

le minimum de  $E_t$  est obtenu avec la valeur de  $\mu_j$  maximale.

$$\mu_j = N_v \beta^2$$

les atomes adsorbés pénètrent dans le volume du cristal.

Ce phénomène peut se relier aux valeurs respectives de  $\gamma$  et  $\gamma_I$ . La variation de la tension superficielle le long d'une série de métaux de transition est sensiblement parabolique avec un maximum pour  $N_d \approx 5$  (5).

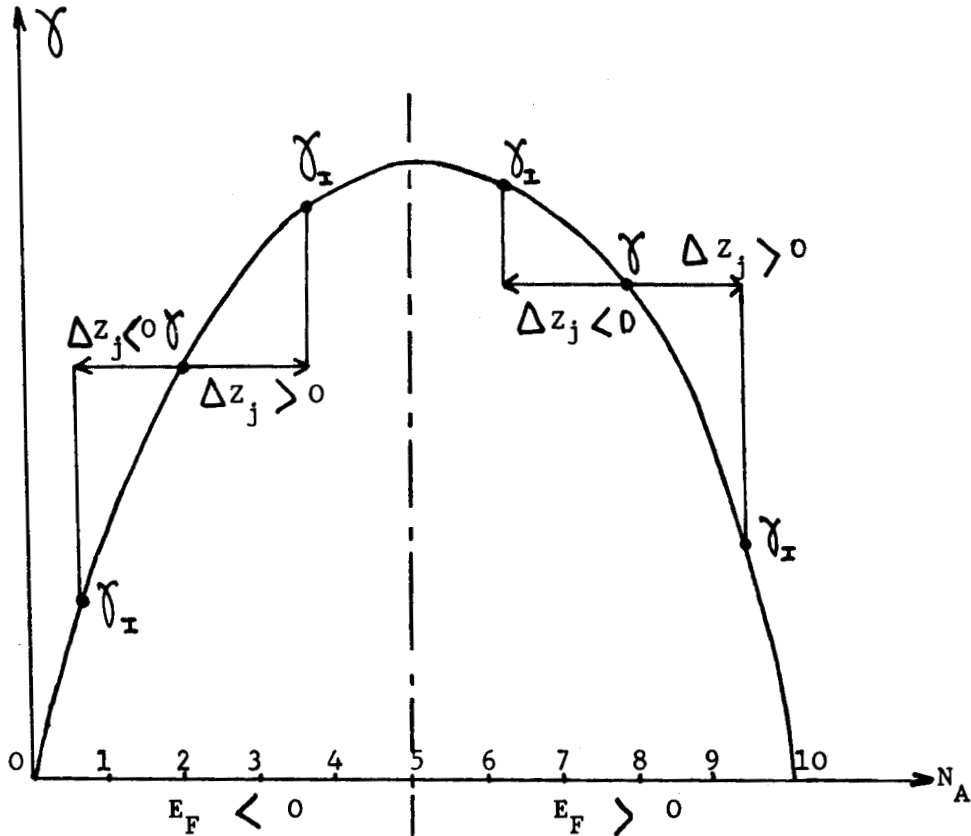


Figure 23 - Tension superficielle en fonction du nombre d'électrons d

- Ainsi, si  $E_F$  est positif ( $N_d > 5$ ), une valeur positive de  $\Delta Z_j$  rend  $\gamma_I$  plus petit que  $\gamma$ .
- Si  $E_F$  est négatif ( $N_d < 5$ ), une valeur négative de  $\Delta Z_j$  rend  $\gamma_I$  plus petit que  $\gamma$ .
- Si  $E_F$  et  $\Delta Z_j$  sont de signes opposés,  $\gamma$  devient plus petit que  $\gamma_I$ .

Donc les atomes qui ont la plus petite tension superficielle s'établissent à la surface du cristal.

### III.2. Energie de liaison $E_1$

Nous posons que l'énergie de liaison  $E_1$  d'un adatome est égale au gain d'énergie du système lorsque cet adatome s'adsorbe sur la surface du cristal, énergie rapportée à celle d'un atome.  $E_1$  s'écrit donc comme la différence d'énergie entre le système à  $(N+1)$  atomes adsorbés et  $(N)$  atomes adsorbés du système. Nous nous limitons ici à l'adsorption d'atomes de transition de la 3ème série sur un cristal de tungstène considéré comme un cubique centré. D'après le tableau 1 :

$$\beta_1 = \beta_2 = 0,65 \text{ eV}$$

#### III.2.1. Calcul de $E_1$

Ainsi  $E_1$  est égal à :

$$E_1 = E_t(N+1) - E_t(N) \approx \frac{\partial E_t}{\partial N}$$

$$\text{soit } E_1 = \frac{\partial E_t}{\partial N} = \frac{\partial E_t}{\partial \Theta} \quad (\text{III.7})$$

Dans le cas qui nous intéresse, du substrat voisin du tungstène,  $N_d$  est égal à 5 et  $E_F$  sensiblement égal à 0. Nous voyons par l'équation (III.6) qu'il est indispensable de développer  $E_t$  au-delà du premier ordre en  $\Delta Z_j$ . Nous reprenons alors l'expression de  $E_t$  donné par l'équation (III.3) et nous calculons numériquement  $E_t$  en tenant compte de toutes les variations de charge et potentiels correspondants. Le recouvrement  $\Theta$  varie de 1 à 4 par pas de 0,5.

Ensuite, toujours numériquement, nous dérivons l'énergie  $E_1$  par rapport à  $\Theta$  et nous obtenons l'énergie de liaison  $E_1$ .



### III.2.2. Discussion et résultats

D'après la définition donnée à  $E_1$ , la valeur obtenue au point égale à 0 correspond à l'énergie de liaison d'un adatome isolé. Or cette étude a déjà été faite par la méthode des moments<sup>14</sup> : la comparaison des résultats est faite en figure (25).

Les courbes (1) et (2) correspondant respectivement aux valeurs de l'énergie de liaison de notre modèle et de la référence (14) présentent une allure similaire. Il se produit une légère divergence lorsque  $N_A$  tend vers 1 et 9. En effet, pour une bande presque vide ou pleine, il apparaît des états liés qui modifient légèrement l'énergie de liaison et dont nous n'avons pas tenu compte dans nos calculs. Par contre, le décalage d'environ 2 eV entre les deux courbes est essentiellement dû à la différence entre les valeurs de  $\beta$  prises dans chacun des deux calculs : ( $\beta = 0,54$  eV dans la référence 14).

Nos valeurs calculées sont du même ordre de grandeur que les résultats expérimentaux. Mais nous n'obtenons pas la dissymétrie de la courbe (3) par rapport à  $N_A$  égal à 5. Pour l'obtenir, il faudrait tenir compte dans l'énergie de liaison de termes dus à la dérive de la bande<sup>14</sup> ou du couplage s-d. De plus les résultats expérimentaux obtenus en microscopie ionique sont soumis à caution.

La figure (24) montre les valeurs de  $E_1$  pour les recouvrements suivants :

$$\Theta = 0, 1, 2$$

et pour des valeurs de  $N_A$  variant de 1 à 9.

Nous constatons que l'énergie de liaison tend, lorsque  $\Theta$  augmente, vers l'énergie de cohésion du métal adsorbé. En effet, dans ce cas, les atomes adsorbés ne subissent pratiquement plus l'influence du cristal de tungstène et, si nous négligeons la tension superficielle, l'énergie d'un adatome correspond à celle qu'il aurait dans un cristal pur. Ceci est dû au fait que nous avons supposé une adsorption respectant la périodicité du réseau, sans défauts cristallins ni lacune.

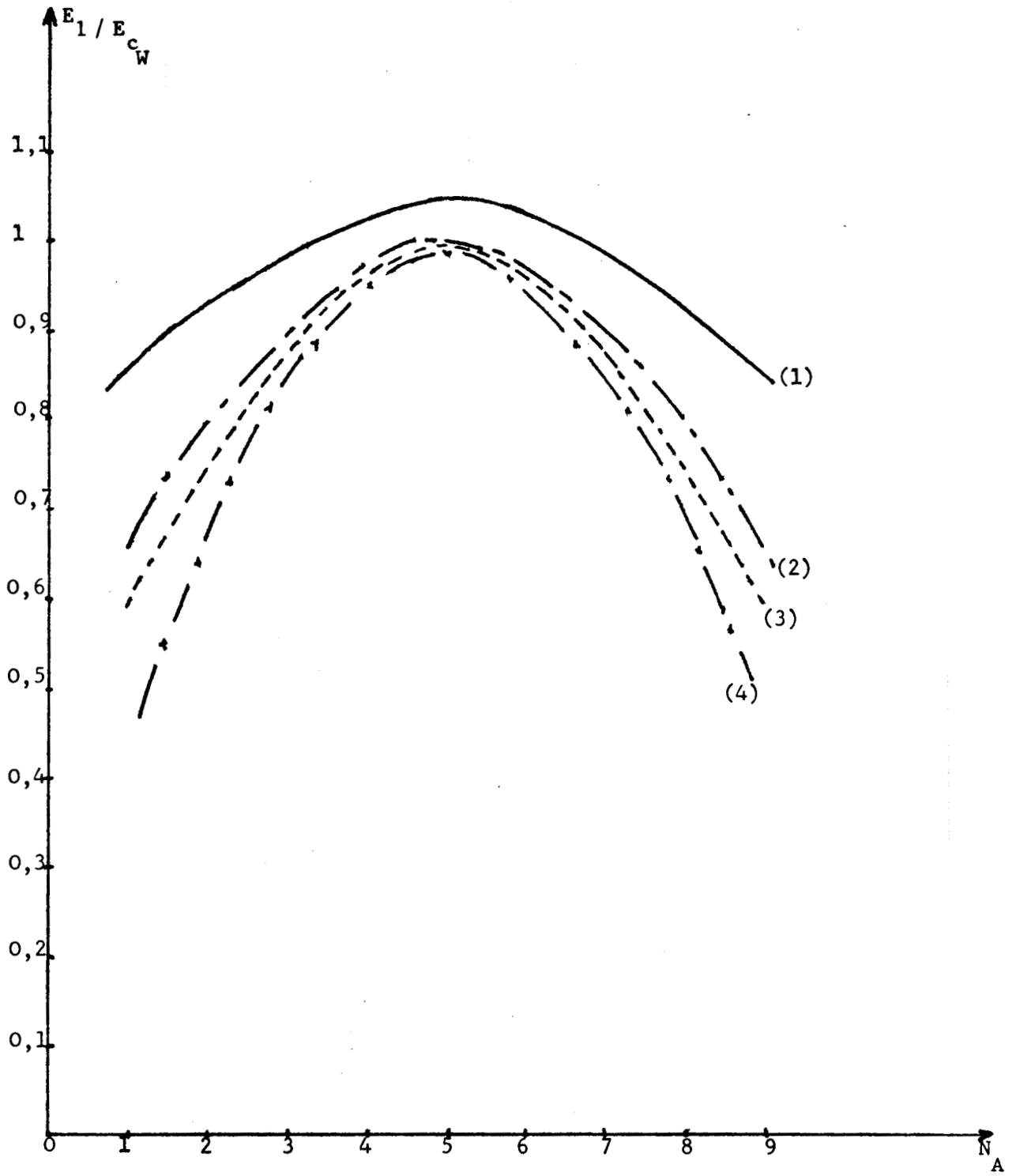


Figure 24 : Energie de liaison  $E_1$  rapportée à l'énergie de cohésion de W.

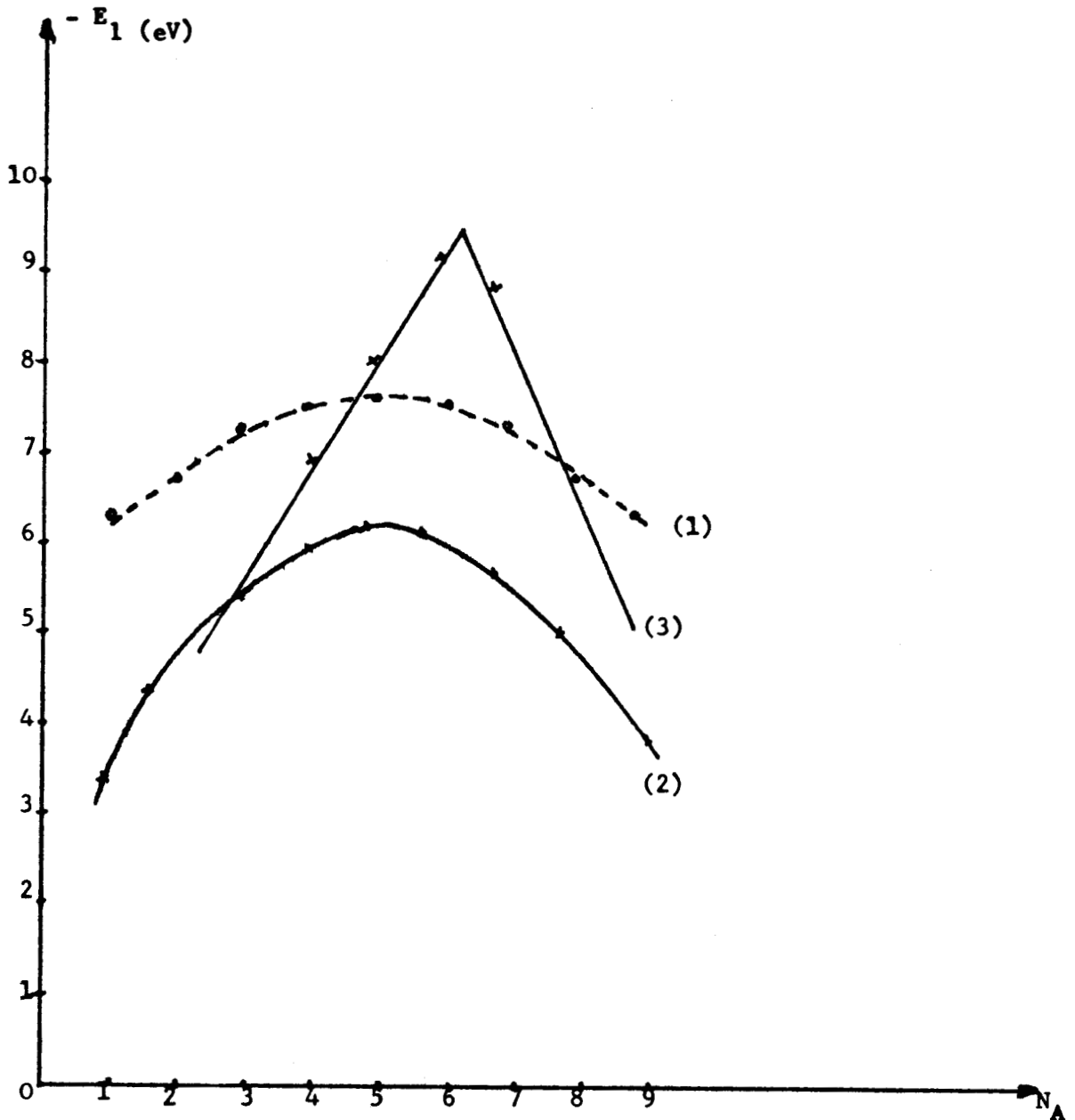
(1)  $\theta = 0$

(2)  $\theta = 1$

(3)  $\theta = 2$

(4)  $E_c / E_{cW}$





**Figure 25** : Energie de liaison d'un adatome isolé

- (1) : valeur de  $E_1$  obtenue au point  $\theta = 0$
- (2) : résultats de la référence 14 (modèle du cubique centré)
- (3) : résultats expérimentaux



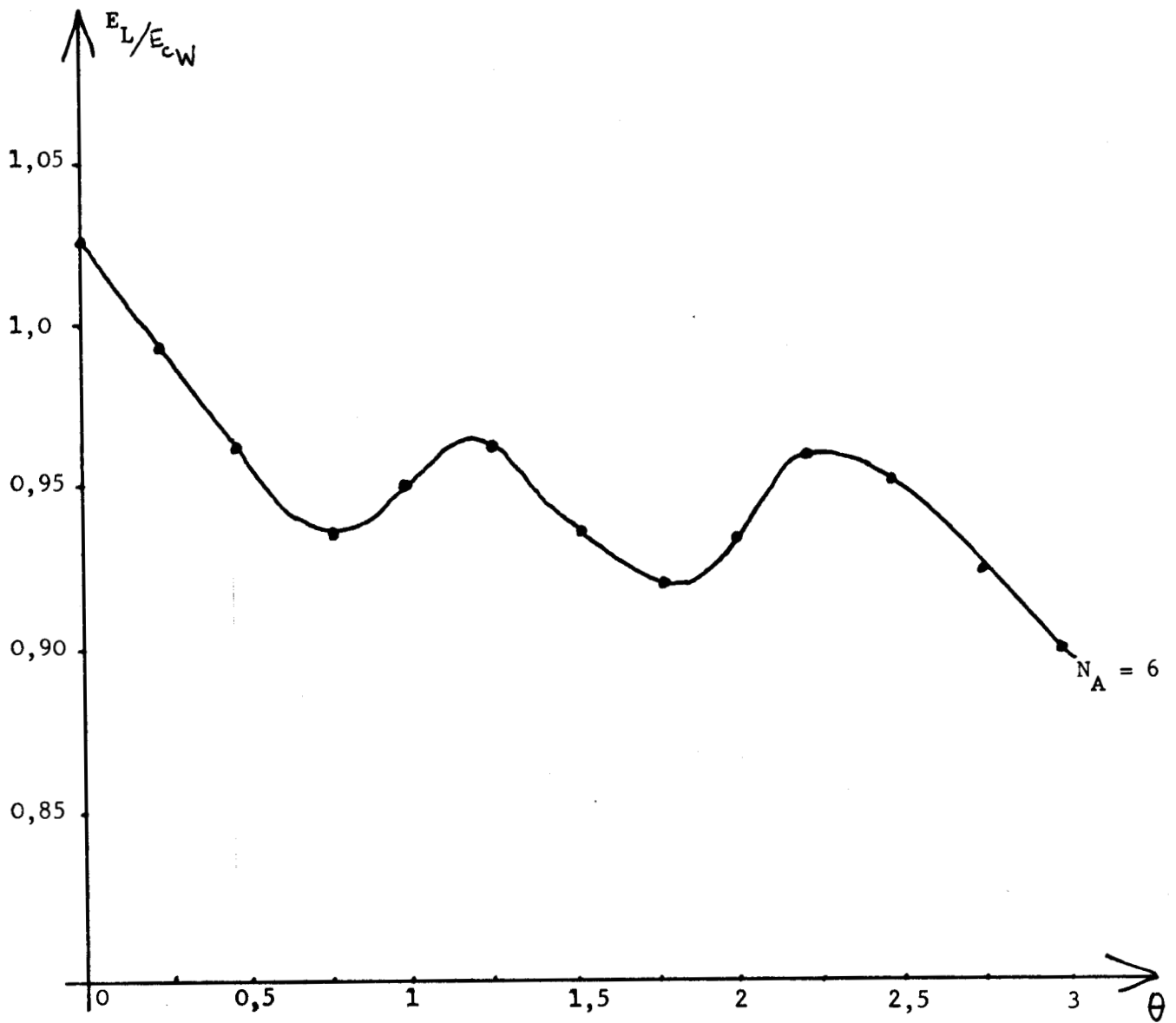


Figure 25 bis : Energie de liaison en fonction  
du recouvrement  $\theta$   $N_A = 6$



## CONCLUSION

Nous avons tenté de donner une idée de la variation du travail de sortie du tungstène au cours de l'adsorption d'atomes de transition. L'intérêt en est justifié par l'emploi de plus en plus fréquent des métaux de transition et en particulier du tungstène dans les manipulations de chimie, catalyses par exemple. Il faut donc connaître le plus précisément possible les propriétés de surface de ces métaux et l'étude de la variation du travail de sortie y contribue.

Nous avons utilisé la méthode des moments dans l'approximation des liaisons fortes. Cette façon de faire a déjà été testée avec succès pour calculer l'énergie de cohésion ou la tension superficielle des métaux de transition :

- on néglige la bande s en supposant que ses effets sont compensés par l'interaction sd.
- on suppose une bande d dégénérée 10 fois en ne considérant qu'une orbitale par atome.
- on ne tient compte que des premiers voisins.

Un tel modèle décrit assez bien le phénomène d'adsorption lorsque la bande d des atomes adsorbés est presque à moitié pleine, c'est-à-dire proche de celle du tungstène. On retrouve alors une bonne variation du travail de sortie du tungstène en fonction du recouvrement.

Par contre, lorsque la bande d est pleine ou vide, on pourrait envisager une amélioration du modèle en traitant de façon plus réaliste l'adsorption des atomes : principalement :

- la structure cristalline du métal adsorbé
- la face d'adsorption
- la dégénérescence orbitale d

- les électrons s
- la polarisabilité électronique.

Cependant le manque de résultats expérimentaux rend difficile l'élaboration d'un modèle plus précis.

Dans un second temps, nous avons calculé l'énergie de liaison d'atomes de transition . Ceci nous a permis de rendre compte de la pénétration des adatoms en volume suivant la valeur de leur tension superficielle ; puis d'étudier l'énergie de liaison d'un adatome en fonction du remplissage de la bande d et du recouvrement.

Ici encore, l'allure des courbes semble correcte ainsi que l'ordre de grandeur des résultats.

APPENDICE

Calcul des  $X_{ij}$  par la technique des sommations d'Ewald

Soit à calculer :

$$X_{ij}(\underline{r}, d_{ij}) = \sum_{\underline{k}} \frac{1}{\left[ (\underline{r} - \underline{r}_k)^2 + d_{ij}^2 \right]^{1/2}}$$

où la somme s'étend au réseau périodique.

Selon que  $d_{ij}$  est nul ou non, on peut décomposer la somme sur  $\underline{k}$  en deux sommations différentes, l'une portant sur les sites  $\underline{r}_e$  du réseau, l'autre sur les vecteurs  $\underline{k}_h$  du réseau réciproque.

$$X_{ij}(\underline{r}, d_{ij}) = \frac{2}{S} \sum_h \left[ \frac{|\underline{k}_h|}{2\pi d_{ij}} \right]^{-1/2} \left[ \frac{2d_{ij} |\underline{k}_h|}{\pi} \right]^{-1/2} \exp(-d_{ij} |\underline{k}_h|) \exp(i \underline{k}_h \underline{r})$$

$$X_{ij}(\underline{r}, 0) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{\pi}{S} \sum_h \exp(i \underline{k}_h \underline{r}) \frac{\Gamma(1/2, (\frac{|\underline{k}_h|}{2})^2 / \omega)}{\frac{|\underline{k}_h|}{2}} + \sum_e \frac{\Gamma(1/2, \omega(\underline{r} - \underline{r}_e)^2)}{|\underline{r} - \underline{r}_e|} \right\}$$

$$\Gamma(\gamma, x) = \int_x^\infty t^{\gamma-1} \exp(-t) dt$$

Pour  $\gamma$  égal à 1/2 on obtient :

$$\Gamma(1/2, x) = \text{Erfc}(\sqrt{x}) \sqrt{\pi}$$

avec 
$$\text{Erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt$$

$\alpha$  est un paramètre choisi pour obtenir une bonne convergence de la somme. Nous le prenons égal à  $\sqrt{\frac{\pi}{S}}$ .

Lorsque  $k_h$  tend vers zéro, chaque somme sur  $k_h$  diverge en  $\frac{1}{|k_h|}$ . Ce terme se retrouve en facteur de chaque variation de charge  $\Delta\rho_j$  dans l'élément de matrice potentiel  $U_i$ . La règle de Friedel donne  $\sum_j \Delta\rho_j$  égal à zéro ; par conséquent, la contribution de ces termes qui divergent s'annule. A cause de la symétrie d'insertion des réseaux cubiques ou carrés, les termes imaginaires s'annulent :

$$X_{ij}(\underline{r}, d_{ij}) = \frac{2\pi}{S} \sum_{h \neq 0} \frac{\exp(-|k_h| d_{ij})}{|k_h|} \cos(k_h \underline{r}) - \frac{2\pi d_{ij}}{S}$$

$$X_{ij}(\underline{r}, 0) = -\frac{2\sqrt{\pi}}{SG} + \sum_{h \neq 0} \frac{2\pi}{S} \frac{\cos(k_h \underline{r})}{|k_h|} \text{Erfc}(|k_h|/2G) + \sum \frac{\text{Erfc}(G|\underline{r} - \underline{r}_e|)}{|\underline{r} - \underline{r}_e|}$$

nous posons :

$$G = \sqrt{\frac{\pi}{S}}$$

Lorsque  $\underline{r}$  est nul, nous obtenons :

$$X_{ij}(0, d_{ij}) = \frac{2\pi}{S} \sum_{h \neq 0} \frac{\exp(-|k_h| d_{ij})}{|k_h|} - \frac{2\pi d_{ij}}{S}$$

$$X_{ij}(0, 0) = \gamma_{ii} + \sum_{h \neq 0} \frac{2\pi}{S} \frac{1}{|k_h|} \text{Erfc}\left(\frac{|k_h|}{2G}\right) + \sum_{h \neq 0} \frac{\text{Erfc}(G|\underline{r}_e|)}{|\underline{r}_e|} - \frac{2G}{\sqrt{\pi}}$$

$2G/\sqrt{\pi}$  représente la limite de  $\frac{\text{Erfc}(G|\underline{r} - \underline{r}_e|)}{|\underline{r} - \underline{r}_e|}$  lorsque  $\underline{r}$  tend vers zéro.

Les sommations sont faites numériquement sur un nombre de sites tel que la convergence soit atteinte. A cause de la décroissance rapide de l'exponentielle et de la fonction erreur complémentaire, cette convergence est atteinte très rapidement.



BIBLIOGRAPHIE

1. J.P. MUSCAT, D.M. NEWNS, Solid State Comm., 11 (1972), 737  
J.P. MUSCAT, D.M. NEWNS, J. Phys. C, 7 (1974), 2630  
N.D. LANG, Phys. Rev. B4 (1971), 4234
2. F. CYROT-LACKMANN, J. Phys. (Paris) 31, Suppl. C1, 67 (1970)
3. K.A. GSCHEINDER, Solid State Physics, vol. 16 (F. Seitz and D. Turnbull, Ed.) Academic Press, N.Y. (1965) p. 275
4. J. FRIEDEL, The Physics of Metals (electrons) Vol. 1 (J.M. Ziman, Ed.) Cambridge University Press (1969), p. 340-408
5. G. ALLAN, Thèse (Orsay, 1970) ; Ann. Phys. (Paris) 5, 169 (1970)
6. F. DUCASTELLE, J. Phys., 31, 1055 (1970)
7. G. ALLAN, M. LANNOO (à paraître)
8. J.P. GASPARD, F. CYROT-LACKMANN, J. Phys. C6, 3077 (1973)
9. K. BESOCKE, H. WAGNER, Phys. Rev. B, 8, 4597 (1973)
10. R.F. GIRVAN, A.V. GOLD, R.A. PHILIPS, J. Phys. Chem. Solids, 29, 1485, (1968)
11. M.P. TOSI, Solid State Physics, Vol. 16 (F. Seitz and D. Turnbull, Ed.) Academic Press, N.Y. (1964)
12. J. FRIEDEL, Il Nuovo Cimento, Suppl. Vol. 7, 287 (1958)
13. F. HERMAN and S. SILKMAN, "Atomic structure calculation", Printice-Hall, Engleword Cliffs N.J. (1963)
14. C. BRUNEEL, Thèse de 3ème Cycle (Orsay, 1972)
15. L.D.SCHMIDT, R. GOMER, J. Chem. Phys., 45, 1605 (1966)
16. Z. SIDORSKI, I. PELLY, R. GOMER, J. Chem. Phys., 50, 2382 (1969)
17. A.J. TOPPING, Proc. Roy. Soc. (London) A 114, 67 (1927)
18. G. ALLAN, "Electronic structure of transition metals", to be published in "Surfaces Properties. Surface States of Metals" (L. Dobrzynski, Ed.), M. Dekker, N.Y.

19. C.S. BHATIA, M.K. SINHO, Surf. Sci., 43, (1974), 369
20. E.V. KLIMENKO, A.G. NAUVOMETS, Sov. Phys. Solid State, 15, (1974), 2181
21. J.P. JONES and A.D. MARTIN, Surf. Sci., 41 (1974), 559
22. J.C. RIVIERE, "Work function : measurements and results" in "Solid State Surface Science (Mino Green, Ed.) Vol. 1 (1969), p. 179.

