

50376  
1984  
145

50376.  
4984.  
445.

THESE

présentée

N° d'ordre 354

à

L'Université des Sciences et Techniques de Lille

pour obtenir

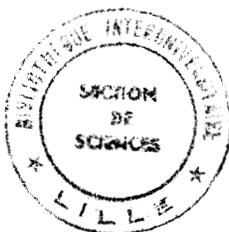
LE GRADE DE DOCTEUR INGENIEUR

par

**Didier DESRUELLES**

**Ingenieur ISEN**

QUELQUES PROPRIETES DYNAMIQUES  
DES SURFACES A MARCHES



Soutenu le 17 Septembre 1984, devant la commission d'examen

Président	Monsieur R. FOURET
Rapporteur	Monsieur B. DJAFARI-ROUHANI
Examineur	Monsieur G. ARMAND
	Monsieur L. DOBRZYNSKI
	Monsieur B. ESCAIG
	Monsieur J.R. MANSON

*En souvenir de mon Père*

*à Sylvie,*

*à toute ma famille*

*et tous mes amis.*

*Cette thèse a été préparée au Laboratoire d'Etude des Surfaces et Interfaces, LA 253. Je remercie son Directeur Monsieur LANNOO qui m'y a accueilli, pour son attitude à mon égard.*

*Messieurs B. DJAFARI-ROUHANI et L. DOBRZYNSKI ont assuré la direction de ce travail. Je leur suis très reconnaissant pour l'aide qu'ils m'ont apportée, la confiance et l'amitié qu'ils m'ont toujours témoignées.*

*J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur R. FOURET qui a accepté la présidence de ce Jury.*

*Je remercie également Monsieur le Professeur B. ESCAIG de Lille, Monsieur G. ARMAND de Saclay et Monsieur J.R. MANSON de Clemson, d'avoir accepté de participer à mon Jury.*

*Je remercie la Faculté Libre des Sciences et l'Institut Supérieur d'Electronique du Nord pour l'aide matérielle qu'ils m'ont apportée.*

*Enfin je remercie le personnel du secrétariat pour la réalisation des figures de ce manuscrit et la frappe de certaines des difficiles équations qu'il comporte.*

## SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION	1
<u>Chapitre I</u> : DILATATION THERMIQUE AU VOISINAGE DES SURFACES PLANES ET A MARCHES	4
I.1. Introduction	4
I.2. Formalisme général et modèle	6
I.2.1. Formalisme	6
I.2.2. Modèle	11
I.3. Applications	15
I.3.1. Dilatation thermique des surfaces à marches du type (11n)	15
I.3.2. Correction quasi-harmonique sur les déplacements carrés moyens	20
I.3.3. Variation avec la température de la fréquence d'un mode optique de surface dû à une couche adsorbée.	22
<u>Chapitre II</u> : ENERGIE D'INTERACTION ELASTIQUE DE DEFAUTS AVEC UNE MARCHE - EFFET D'UN DECROCHEMENT DE MARCHE	30
II.1. Introduction	30
II.2. Formalisme et modèle	32
II.2.1. Energie d'interaction entre deux défauts	32
II.2.2. Description du défaut anisotrope	34
II.2.3. Obtention de l'énergie d'interaction d'un défaut avec une marche.	38
II.3. Energie d'interaction élastique entre un défaut anisotrope et une marche	40

II.4.	Contribution d'un décrochement de marche à l'énergie d'interaction d'un adatome avec une marche.	46
II.5.	Discussion.	51
	CONCLUSION	56
	ANNEXE A : Système d'équations donnant la relaxation dynamique des surfaces à marches du type (11n) et de la surface (001)	60
	ANNEXE B : Equation donnant la relaxation dynamique d'une monocouche adsorbée.	63
	ANNEXE C : Eléments de la fonction de Green d'un milieu élastique isotrope semi-infini.	64
	BIBLIOGRAPHIE	66

## INTRODUCTION

Les marches jouent un rôle important aussi bien dans le processus des réactions chimiques que dans les mécanismes de la croissance cristalline. Pour les réactions chimiques on peut expliquer ce rôle par de simples arguments. D'une part les atomes de la marche ont une coordination différente de celle des atomes de la surface plane, offrant ainsi plus de liaisons libres pour la mise en commun avec les atomes étrangers, d'autre part le réarrangement électronique au voisinage de la marche fait que ces liaisons sont différentes de celles du volume et même de la surface plane, modifiant ainsi la réactivité de ce site. A surface géométrique égale la présence de marches augmente la surface réactive. le rôle des marches, par exemple en catalyse, a été largement discuté depuis quelques années, notamment par le groupe de Somorjai(1). Dans les mécanismes de la croissance cristalline c'est plutôt l'effet dynamique induit par la présence de la marche qui est invoqué. Si on décrit la présence de la marche en terme de dislocation, on comprend que celle-ci apporte des effets à longue portée, agissant sur la migration des atomes ou des lacunes sur la surface. Un schéma possible de la croissance des cristaux réside dans la migration d'un adatome vers la marche puis son incorporation à un décrochement de marche (kink)(2).

Dans ce travail nous avons étudié quelques propriétés dynamiques des marches. Dans la première partie nous calculons la dilatation thermique au voisinage des surfaces, et plus particulièrement des surfaces à marches périodiques, puis nous examinons son effet sur les propriétés vibrationnelles. La dépendance thermique des dis-

tances interatomiques intervient quand on tient compte des termes anharmoniques dans le développement de l'énergie potentielle du cristal ; on peut s'attendre à ce qu'elle soit plus importante au voisinage de la surface et surtout pour des sites particuliers de la marche : coin supérieur, terrasse ou coin inférieur. Cette dilatation thermique influence toutes les propriétés vibrationnelles du cristal. Nous avons déterminé l'effet de l'anharmonicité sur les déplacements carrés moyens ( $\langle u^2 \rangle$ ) des différents atomes de la marche qui sont mesurés à travers le facteur de Debye-Waller dans les expériences de diffraction. Les résultats sont obtenus pour les surfaces du type (11n) du Nickel ainsi que pour la surface plane (001). La relaxation dynamique peut également modifier la fréquence de vibration d'un mode localisé de surface qui peut apparaître lorsqu'on adsorbe une monocouche sur la surface. Nous avons fait cette étude dans le cas simple de la surface (001) du Nickel avec oxygène adsorbé en structure  $p(1 \times 1)$ . Bien que qualitatives, les variations des fréquences calculées sont de l'ordre de grandeur de la résolution actuelle des mesures expérimentales (par exemple en spectroscopie d'électron) et peuvent donc ainsi être détectées.

La seconde partie de ce travail est consacrée à l'étude de l'énergie d'interaction élastique d'un défaut avec une marche. Cette énergie est l'une des contributions importantes à l'énergie d'interaction entre défauts. Dans certains cas, notamment pour des défauts physisorbés ou en ce qui concerne les effets à longue portée, la contribution élastique peut être prédominante. Nous étudions le cas des défauts anisotropes (du type moléculaire) et des adatoms interagissant avec une marche sur la surface d'un milieu élastique isotrope.

Cette énergie d'interaction est inversement propor-

tionnelle à la distance entre le défaut et la marche, de plus elle dépend de l'orientation de celui-ci. La contribution d'un décrochement de marche à l'énergie d'interaction est également calculée.

## CHAPITRE I

## DILATATION THERMIQUE AU VOISINAGE DES SURFACES

## PLANES ET A MARCHES

I. 1 Introduction

Les surfaces vicinales des cristaux présentant une structure périodique de marches, ont fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux. Sur le plan théorique, les auteurs se sont attachés à calculer des entropies de surfaces (3,4), la relaxation statique subie par ces surfaces (5,6) ainsi que d'éventuels modes localisés près de la marche (6,7). Ces modes localisés ont été mis en évidence par spectroscopie électronique(8). Les relaxations statiques sont quant à elles mesurées par diffraction d'électrons lents, diffraction des ions ou plus récemment par les techniques de canalisation des ions(9).

Ici nous étudions la dépendance avec la température de certaines propriétés vibrationnelles des surfaces à marches. La dépendance thermique des propriétés vibrationnelles des cristaux vient de la dilatation thermique. Celle-ci peut être plus importante au voisinage de la surface ou des marches qu'en volume et par conséquent, avoir un effet plus important sur les propriétés vibrationnelles de surface. Par exemple la fréquence d'un mode optique de surface dû à l'adsorption d'atomes légers peut varier avec la température, la dilatation thermique influence également les déplacements carrés moyens ( $\langle u^2 \rangle$ ) des atomes. Nous utilisons un modèle simple pour étudier la dilatation thermique au voisinage des surfaces à marches du type

(11n) des cristaux cubiques à face centrée, ainsi que de la surface plane (001). Le but est de décrire qualitativement l'importance relative des dilatations et leurs ordres de grandeur selon la position géométrique des atomes, ainsi que leurs effets sur les propriétés vibrationnelles. Le formalisme que nous utilisons a d'abord été présenté pour la surface (001) des cristaux cubiques centrés (10), puis appliqué (11,12) aux surfaces (001) et (111) des cristaux cubiques à face centrée ; en particulier, une application à une monocouche d'un gaz rare adsorbée sur un substrat d'un autre gaz rare a montré la possibilité d'apparition à une certaine température d'un phonon mou de surface conduisant ainsi à une surstructure.

Nous commençons par rappeler au paragraphe I.2, le formalisme général pour le calcul de la dilatation thermique, puis nous présentons le modèle utilisé. Celui-ci comprend une interaction centrale entre atomes premiers voisins ainsi qu'une constante de force anharmonique d'ordre 3, qui conduit à la dépendance thermique.

Les paramètres seront précisés afin de décrire un cristal de Nickel.

Au paragraphe I.3 nous étudions les variations des distances interatomiques en fonction de la température au voisinage des surfaces (11n) des cristaux cubiques à face centrée. Nous discutons l'effet de ces variations sur les déplacements carrés moyens des atomes.

Enfin dans un dernier paragraphe nous considérons l'adsorption d'une monocouche sur une surface (001) afin de discuter l'influence de l'anharmonicité sur la fréquence d'un mode optique de surface.

## I.2. Formalisme général et modèle

### I.2.1. Formalisme

Nous employons le formalisme général utilisé précédemment pour les surfaces propres ou avec adsorbat (10-12). On commence par développer l'énergie potentielle sous la forme :

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_0 + \sum_{\ell\alpha} \Phi_{\alpha}(\ell) \xi_{\alpha}(\ell) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell\ell' \\ \alpha\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(\ell, \ell') \xi_{\alpha}(\ell) \xi_{\beta}(\ell') \\ + \frac{1}{3!} \sum_{\substack{\ell\ell'\ell'' \\ \alpha\beta\gamma}} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(\ell\ell'\ell'') \xi_{\alpha}(\ell) \xi_{\beta}(\ell') \xi_{\gamma}(\ell'') \dots \dots \dots (1.1) \end{aligned}$$

Où  $\Phi_0$  est l'énergie potentielle statique ;  $\xi_{\alpha}(\ell)$  est la composante  $\alpha$  du déplacement de l'atome  $\ell$  que nous écrivons comme la somme de trois termes

$$\xi_{\alpha}(\ell) = s_{\alpha}(\ell) + d_{\alpha}(\ell) + u_{\alpha}(\ell) \quad (1.2)$$

Dans cette somme  $s_{\alpha}(\ell)$  correspond à une déformation homogène du cristal.

$$s_{\alpha}(\ell) = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\alpha\lambda} x_{\lambda}(\ell) \quad (1.3)$$

où  $\vec{x}(\ell)$  désigne la position d'équilibre de l'atome  $\ell$  et les paramètres  $\{\varepsilon_{\alpha\lambda}\}$  définissent le tenseur de déformation du cristal infini, fonction de la température.

Les  $d_{\alpha}(\ell)$  représentent les déplacements dynamiques des atomes dûs à la présence de la surface, et ne sont non

nuls que pour les atomes près de la surface.

Enfin les  $u_\alpha(l)$  décrivent les mouvements aléatoires des atomes autour de leur position d'équilibre dans le cristal déformé.

Dans la suite nous utilisons la notation simplifiée :

$$\eta_\alpha(l) = s_\alpha(l) + d_\alpha(l) \quad (1.4)$$

En substituant l'équation (1.2) dans l'expression (1.1) et en rassemblant les termes selon les puissances des  $\{u_\alpha(l)\}$  on peut réécrire  $\Phi$  comme la somme de deux termes.

$$\Phi = \Phi_S + \Phi_D \quad (1.5)$$

où

$$\Phi_S = \Phi_0 + \sum_{l\alpha} \Phi_\alpha(l) \eta_\alpha(l) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l l' \\ \alpha\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(ll') \eta_\alpha(l) \eta_\beta(l') \quad (1.6)$$

$$+ \frac{1}{6} \sum_{\substack{l l' l'' \\ \alpha\beta\gamma}} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(ll'l'') \eta_\alpha(l) \eta_\beta(l') \eta_\gamma(l'') + \dots$$

$$\Phi_D = \sum_{l\alpha} \hat{\Phi}_\alpha(l) u_\alpha(l) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l l' \\ \alpha\beta}} \hat{\Phi}_{\alpha\beta}(ll') u_\alpha(l) u_\beta(l') \quad (1.7)$$

$$+ \frac{1}{6} \sum_{\substack{l l' l'' \\ \alpha\beta\gamma}} \hat{\Phi}_{\alpha\beta\gamma}(ll'l'') u_\alpha(l) u_\beta(l') u_\gamma(l'') + \dots$$

avec

$$\hat{\Phi}_\alpha(l) = \Phi_\alpha(l) + \sum_{l'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(ll') \eta_\beta(l') + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l' l'' \\ \beta\gamma}} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(ll'l'') \eta_\beta(l') \eta_\gamma(l'') + \dots \quad (1.8)$$

$$\hat{\Phi}_{\alpha\beta}(ll') = \Phi_{\alpha\beta}(ll') + \sum_{l''\gamma} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(ll'l'') \eta_\gamma(l'') + \dots \quad (1.9)$$

$$\hat{\Phi}_{\alpha\beta\gamma}(ll'l'') = \Phi_{\alpha\beta\gamma}(ll'l'') + \dots \quad (1.10)$$

$\Phi_S$  est donc un potentiel statique indépendant des  $\{u_\alpha(\ell)\}$  tandis que  $\Phi_D$  est un potentiel dynamique contenant les termes d'ordre  $n$  en  $\{u_\alpha(\ell)\}$ . L'énergie libre totale du cristal s'écrit alors :

$$\mathcal{F}(T) = \Phi_S + F(T) \quad (1.11)$$

L'énergie libre de vibration  $F(T)$  est calculée à partir de  $\Phi_D$  à l'aide d'une théorie de perturbation au premier ordre par rapport aux paramètres de déformation du cristal  $\eta_\alpha(\ell)$ ,  $F(T)$  s'écrit alors :

$$F(T) = F^0(T) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell\ell'\ell'' \\ \alpha\beta\gamma}} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(\ell\ell'\ell'') \langle u_\alpha(\ell) u_\beta(\ell') \rangle \eta_\gamma(\ell'') \dots \quad (1.12)$$

où  $F^{(0)}(T)$  est la contribution harmonique à l'énergie libre de vibration

$$F^{(0)}(T) = k_B T \sum_s \text{Ln} (2 \sinh(\hbar \Omega_s / 2k_B T)) \quad (1.13)$$

Les  $\Omega_s$  sont les modes normaux de vibration du cristal harmonique et les  $\langle u_\alpha(\ell) u_\beta(\ell') \rangle$  sont les fonctions de corrélation évaluées dans l'approximation harmonique.

$$\langle u_\alpha(\ell) u_\beta(\ell') \rangle = \frac{\hbar}{2(M_\ell M_{\ell'})^{1/2}} [ D^{1/2} \coth \frac{\hbar D^{1/2}}{2k_B T} ]_{\ell\alpha, \ell'\beta} \quad (1.14)$$

$\hat{D}$  est la matrice dynamique harmonique et  $M_\ell$  la masse de l'atome  $\ell$ .

Les éléments  $D_{\alpha\beta}(\ell\ell')$  de la matrice dynamique sont reliés aux constantes de forces harmoniques  $\Phi_{\alpha\beta}(\ell\ell')$  par la relation :

$$D_{\alpha\beta}(\ell\ell') = \frac{\Phi_{\alpha\beta}(\ell\ell')}{(M_{\ell}M_{\ell'})^{1/2}} \quad (1.15)$$

A chaque température T, les positions d'équilibre des atomes peuvent être calculées en minimisant l'énergie libre  $\mathcal{F}(T)$  par rapport aux variables  $\{\varepsilon_{\nu\lambda}\}$  et  $\{d_{\alpha}(\ell)\}$ . Ainsi les distances interatomiques en volume s'obtiennent de :

$$\frac{\partial \mathcal{F}(T)}{\partial \varepsilon_{\nu\lambda}} = \sum_{\ell} \Phi_{\nu}(\ell) x_{\lambda}(\ell) + V \sum_{\beta\mu} C_{\nu\lambda\beta\mu} \varepsilon_{\beta\mu} + F_{\nu\lambda}(T) = 0 \quad (1.16)$$

où V est le volume du cristal et où nous avons introduit les constantes élastiques  $C_{\nu\lambda\beta\mu}$

$$C_{\nu\lambda\beta\mu} = \frac{1}{V} \sum_{\ell\ell'} \Phi_{\nu\beta}(\ell\ell') x_{\lambda}(\ell) x_{\mu}(\ell') \quad (1.17)$$

D'autre part on définit :

$$F_{\nu\lambda}(T) = \frac{1}{2} \sum_{\ell\ell'\ell''} \langle u_{\alpha}(\ell) u_{\beta}(\ell') \rangle \Phi_{\alpha\beta\nu}(\ell\ell'\ell'') x_{\lambda}(\ell'') \quad (1.18)$$

Pour les cristaux cubiques auxquels nous nous intéressons, le tenseur  $\{\varepsilon_{\nu\lambda}\}$  est diagonal avec :

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = -\frac{1}{V} \frac{F_B(T)}{C_{11} + 2C_{12}} \quad (1.19)$$

$$F_B(T) = F_{\nu\lambda}(T) \delta_{\nu\lambda} \quad (1.20)$$

De même la minimisation de  $\mathcal{F}(T)$  par rapport aux  $d_\alpha(\ell)$  donne :

$$\phi_\alpha(\ell) + \sum_{\ell'\beta} \phi_{\alpha\beta}(\ell\ell') \eta_\beta(\ell') + \frac{1}{2} \sum_{\ell'\ell''} \sum_{\beta\gamma} \phi_{\alpha\beta\gamma}(\ell\ell'\ell'') \eta_\beta(\ell') \eta_\gamma(\ell'') + F_\alpha(\ell/T) = 0 \quad (1.21)$$

avec

$$F_\alpha(\ell/T) = \frac{1}{2} \sum_{\ell\ell'} \sum_{\alpha\beta} \langle u_\alpha(\ell) u_\beta(\ell') \rangle \phi_{\alpha\beta}(\ell\ell') \quad (1.22)$$

Les équations (1.16)-(1.21) permettent d'obtenir à une température  $T$  les positions atomiques aussi bien en volume qu'en surface, ce qui permet de calculer à cette température  $T$  les nouvelles constantes de force et d'en déduire les propriétés vibrationnelles.

Nous terminons ce paragraphe en indiquant quelques approximations qui seront utilisées dans la résolution des équations (1.16) et (1.21). Celles-ci ont déjà été utilisées et discutées précédemment (10-12). D'une part dans l'équation (1.21) le terme quadratique en  $\eta_\alpha(\ell)$  est petit devant le terme linéaire et sera donc négligé. D'autre part les fonctions de corrélation seront évaluées dans l'approximation d'Einstein, ce qui consiste à remplacer dans l'équation (1.14) la matrice dynamique  $\vec{D}$  par sa partie diagonale  $\vec{d}$ , auquel cas :

$$\langle u_\alpha(\ell) u_\beta(\ell') \rangle \simeq \delta_{\alpha\beta} \delta_{\ell\ell'} \frac{\hbar}{2M_\ell} d_{\ell\alpha, \ell\alpha}^{-1/2} \coth \left( \frac{\hbar d_{\ell\alpha, \ell\alpha}}{2k_B T} \right)^{1/2} \quad (1.23)$$

De plus dans une approximation haute - température cette expression devient simplement :

$$\langle u_{\alpha}^2(\ell) \rangle = \frac{1}{M_{\ell}} \frac{k_B T}{d_{\ell\alpha, \ell\alpha}} \quad (1.24)$$

Enfin, étant donné que les relaxations dynamiques  $d_{\alpha}^{(\ell)}$  sont localisées au voisinage de la surface, nous supposons qu'elles interviennent uniquement pour les atomes ayant une coordinance différente de celle du volume (12 pour un cristal cubique à face centrée), par exemple dans le cas d'une surface plane (001) seuls les atomes de la couche de surface seront affectés par la relaxation dynamique.

### I.2.2 Modèle

Nous utilisons la théorie précédente dans le cadre d'un modèle simple de cristaux cubiques à face centrée pour lesquels nous prenons une interaction centrale entre atomes premiers voisins. Ce modèle convient assez bien pour les cristaux qui vérifient les relations suivantes entre leurs constantes élastiques (13) :  $C_{11}=2C_{44}$  et  $C_{12}=C_{44}$ . Ces relations sont à peu près vérifiées dans le cas du Nickel pour lequel nous avons fait les applications numériques.

En désignant par  $\phi_s(r)$  le potentiel interatomique (s signifie substrat), l'équilibre statique conduit à

$$\phi'_s(r_0) = 0 \quad (1.25)$$

où  $r_0 = a \frac{\sqrt{2}}{2}$  est la distance interatomique statique (sans anharmonicité) entre premiers voisins. Les vibrations harmoniques sont alors régies par la constante de force  $\phi''_s(r_0)$ .

Dans l'approximation des forces centrales les paramètres  $\{\phi_{\alpha\beta}(ll')\}$  et  $\{\phi_{\alpha\beta\nu}(ll'l'')\}$  s'expriment en fonction de  $\phi''_s(r_0)$  et  $\phi'''_s(r_0)$  par les relations suivantes (10).

$$\phi_{\alpha\beta}(ll') = -\phi_{\alpha\beta}(ll') \text{ si } l \neq l' \quad (1.26)$$

$$\phi_{\alpha\beta}(ll') = \sum_{l' \neq l} \phi_{\alpha\beta}(ll') \text{ si } l = l'$$

avec

$$\phi_{\alpha\beta}(ll') = x_{\alpha}(ll') x_{\beta}(ll') D^2 \phi_s(r(ll')) + \delta_{\alpha\beta} D \phi_s(r(ll'))$$

où

$$\vec{x}(ll') = \vec{x}(l) - x(l')$$

$$D \phi_s(r) = 1/r \phi'_s(r)$$

$$D^2 \phi_s(r) = (1/r^2) \phi''_s(r) - (1/r^3) \phi'_s(r)$$

Les constantes de force anharmoniques du troisième ordre non nulles sont :

$$\begin{aligned} \phi_{\alpha\beta\gamma}(l'l'l) &= \phi_{\alpha\beta\gamma}(l' ll') = \phi_{\alpha\beta\gamma}(ll'l') = -\phi_{\alpha\beta\gamma}(lll') \\ &= -\phi_{\alpha\beta\gamma}(ll'l) = \phi_{\alpha\beta\gamma}(l' ll) = \phi_{\alpha\beta\gamma}(ll'l) \text{ pour } l \neq l' \end{aligned}$$

$$\phi_{\alpha\beta\gamma}(ll'l) = \sum_{l' (\neq l)} \phi_{\alpha\beta\gamma}(ll')$$

avec

$$\phi_{\alpha\beta\gamma}(ll') = x_{\alpha}(ll') x_{\beta}(ll') x_{\gamma}(ll') D^3 \phi_s(r(ll'))$$

$$+ x_{\alpha}(ll') \delta_{\beta\gamma} + x_{\beta}(ll') \delta_{\gamma\alpha} + x_{\gamma}(ll') \delta_{\alpha\beta} D^2 \phi_s(r(ll'))$$

où

$$D^3 \phi(r) = \frac{1}{r^3} \phi'''_s(r) - \frac{3}{r^4} \phi''_s(r) + \frac{3}{r^5} \phi'_s(r)$$

L'hypothèse d'une interaction centrale entre atomes premiers voisins est évidemment limitative. Cependant nous nous intéressons ici à décrire qualitativement l'ordre de grandeur des dilatations thermiques et surtout à obtenir leur importance relative selon la position géométrique des atomes. D'autre part cette hypothèse nous permet de nous affranchir du calcul de la relaxation statique, notamment dans le cas des surfaces à marches (toutes les distances interatomiques statiques seront en effet égales à  $r_0$ ).

Discutons cependant les faiblesses du modèle. Les distances interatomiques au voisinage de la surface subissent des relaxations statiques consistantes avec la redistribution de charge. Des calculs de relaxation de surface ont été fait aussi bien dans des modèles simples de forces centrales (14,15) que dans des modèles électroniques (16,17) et donnent souvent des résultats opposés. Pour les métaux les relaxations correspondent à des contractions des distances interatomiques au voisinage de la surface et des marches (5,6) De tels déplacements statiques conduisent à des potentiels interatomiques différents en surface qu'en volume, qui peuvent donc changer les constantes de force harmoniques et anharmoniques.

On peut s'attendre à ce qu'une contraction d'une distance interatomique augmente ces paramètres. Cependant, et par exemple pour les métaux de transition, l'hybridation des électrons  $sp$  avec les électrons  $d$  est différente en surface par rapport au volume, ce qui peut conduire à un adoucissement du potentiel interatomique près de la surface. Dans leur calcul de relaxation de surface, Ma et al (18) ont inclus les effets dûs à la fois aux potentiels à courte portée (potentiel de force centrale) et à la redis-

tribution de charge. Bien que ce dernier effet puisse changer considérablement la relaxation statique, et notamment inverser son signe, son influence sur le coefficient de dilatation thermique près de la surface reste faible(18).

Pour les applications données au paragraphe I.3, nous utilisons les paramètres décrivant qualitativement un substrat de Nickel. Une bonne description de la dispersion des phonons du volume est donnée par  $\phi''_s(r_0) = 3.79 \cdot 10^4 \text{ dyn/cm}$ (13). La constante de force anharmonique  $\phi'''_s(r_0)$  peut être calculée à partir de la valeur expérimentale du coefficient de dilatation thermique en volume  $\epsilon$  (19) et de l'équation (1.19). Comme cette valeur expérimentale dépend aussi de la température, nous choisissons de faire les calculs autour d'une température de référence  $T_0$  égale à  $300^\circ\text{K}$ . Ceci permet d'une part de prendre une valeur linéarisée de  $\epsilon$  autour de cette température, d'autre part de prendre l'approximation haute température (1.24) pour le calcul des  $\langle u_\alpha^2(l) \rangle$ .

L'expression (1.19), avec l'approximation (1.24), donne :

$$\epsilon(T) = -\frac{1}{2r_0^2} \frac{k_B T}{\phi''_s(r_0)} \left[ 1 + \frac{1}{2} r_0 \frac{\phi'''_s(r_0)}{\phi''_s(r_0)} \right] \quad (1.27)$$

De cette expression on peut en déduire le paramètre anharmonique du Nickel en volume, autour de  $T_0 = 300^\circ\text{K}$  :

$$\Gamma_s = \frac{r_0 \phi'''_s(t_0)}{\phi''_s(t_0)} = -11,5 \quad (1.28)$$

(nous avons utilisé  $r_0 \approx 3.52 \text{ \AA}$ )

A titre indicatif, pour un potentiel du type Lennard-Jones

$$\phi(r) = 4 \epsilon_0 \left[ \left( \frac{V}{r} \right)^{12} - \left( \frac{V}{r} \right)^6 \right] \quad (1.29)$$

On peut directement calculer le paramètre anharmonique, on obtient :

$$r_0 = 2^{1/6} \sqrt{\phi''(r_0)} = 72 \frac{\epsilon_0}{r_0^2} \quad \text{et} \quad \Gamma_s = -21$$

### I.3. Applications

#### I.3.1. Dilatation thermique des surfaces à marches du type (11n)

Nous avons appliqué ce formalisme et ce modèle à l'étude des surfaces (11n) des cristaux cubiques à face centrée. La figure I.1 montre la géométrie d'une surface à marches du type (115). La terrasse est parallèle au plan (001) et la direction de la marche est [110], il y a  $(n+1)/2$  atomes ( $n$  étant impair) sur la terrasse le long de la direction perpendiculaire à la marche. Pour ces surfaces on peut distinguer trois types d'atomes : l'atome du coin supérieur de la marche qui a sept premiers voisins, l'atome de la terrasse qui a huit premiers voisins (comme un atome de la surface (001)) et l'atome du coin inférieur qui a dix premiers voisins.

Si on appelle  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  les trois directions  $[\bar{1}\bar{1}0]$ ,  $[110]$  et  $[001]$ , on obtient par raison de symétrie :

$$d_Y(\lambda) = 0 \quad (1.30)$$

Nous avons supposé dans le paragraphe I.22 que seuls les

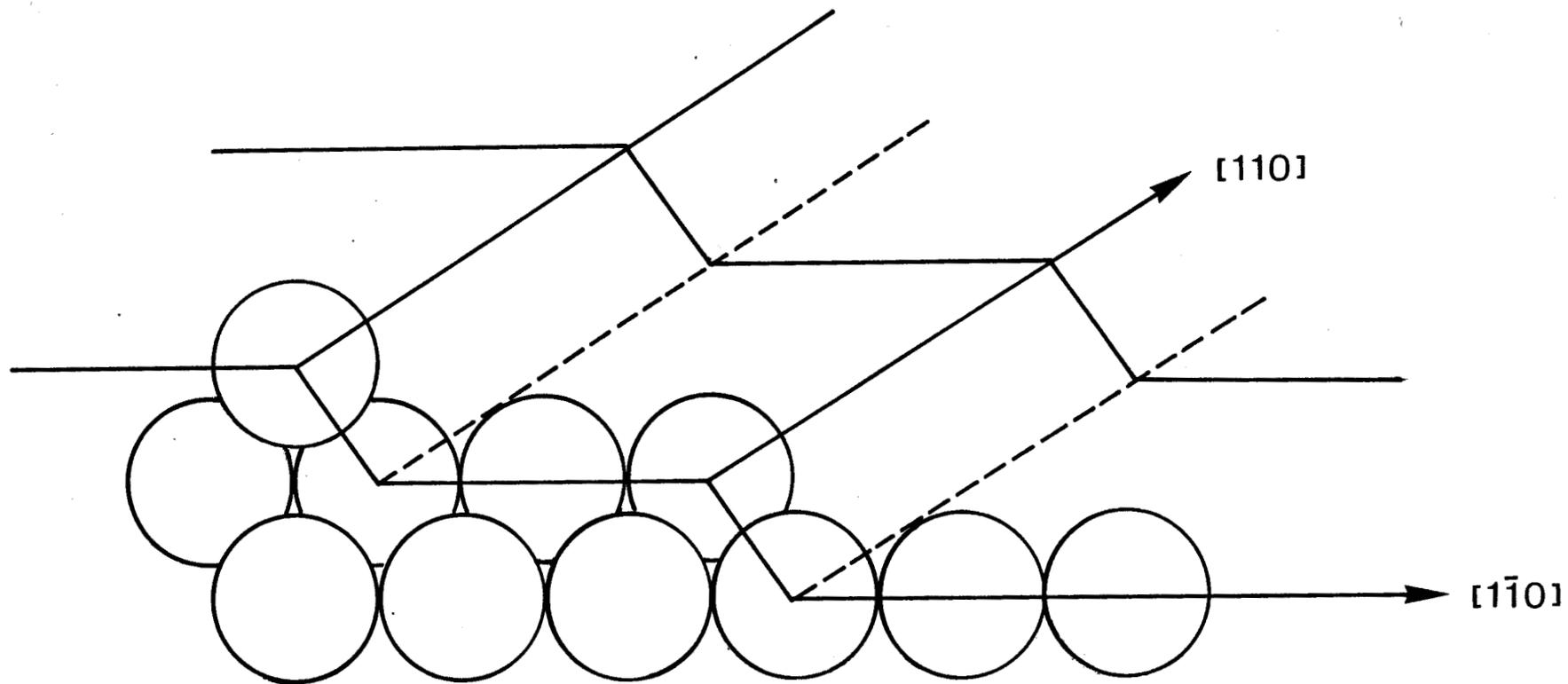


Figure I.1 : Représentation schématique de la surface à marches (115).  
 La terrasse est parallèle à un plan (001), la direction de la marche est (110)

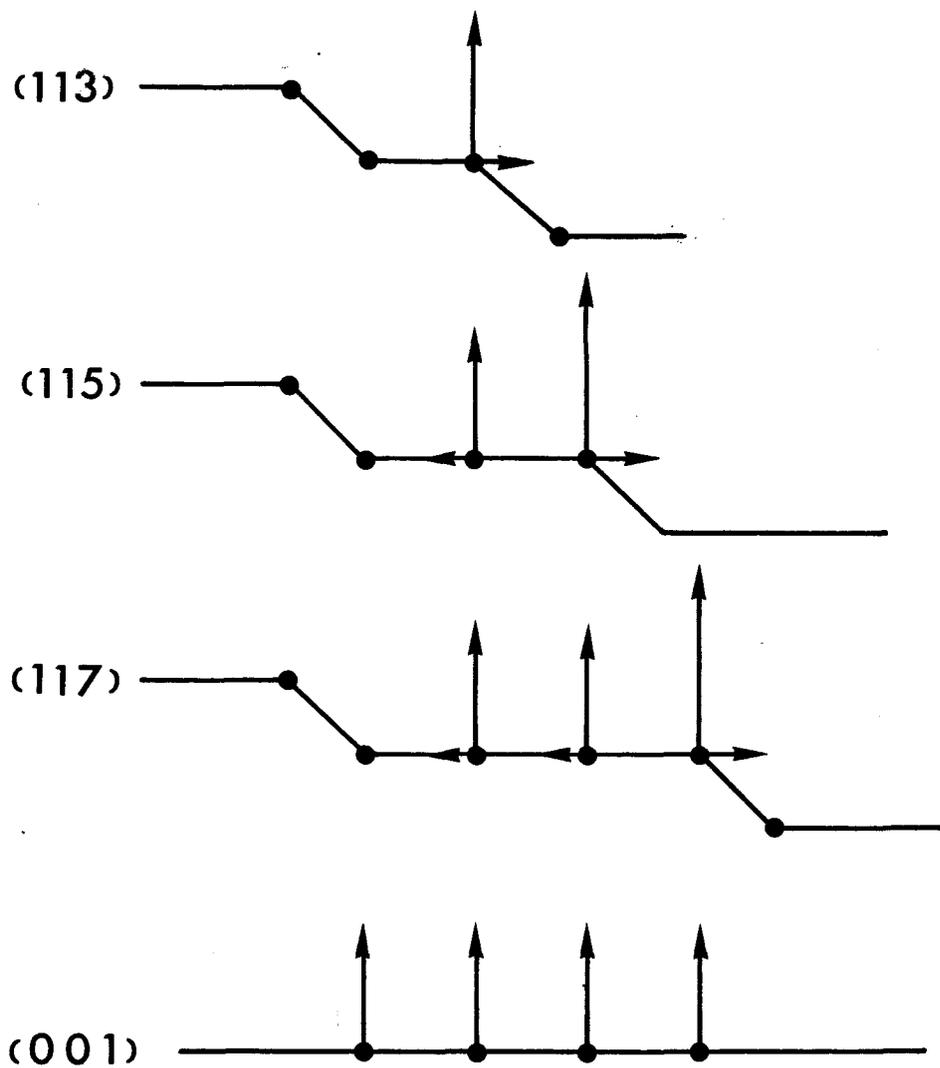
atomes de surface (c'est-à-dire ayant moins de douze premiers voisins) subissent la relaxation dynamique  $d_{\alpha}(\ell)$ . Connaissant la dilatation thermique en volume  $s_{\alpha}(\ell)$ , les équations (1.21) constituent un système de  $2(n+1)/2$  équations linéaires ( $(n+1)/2$  atomes sur la terrasse et deux inconnues  $d_x(\ell)$  et  $d_z(\ell)$  par atome), rappelons que le terme quadratique  $\eta_{\alpha}(\ell)\eta_{\beta}(\ell')$  est négligé. Ce système est donné en annexe A.

Nous présentons les résultats obtenus pour un cristal de Nickel et pour des variations de température autour de  $300^{\circ}\text{K}$  (en effet le paramètre d'anharmonicité a été calculé autour de cette température).

Sur la figure I.2 nous présentons de façon schématique pour différentes surfaces du type  $(11n)$  ( $n \geq 3$  et  $n$  impair) le sens et l'importance relative des relaxations dynamiques  $d_{\alpha}(\ell)$  des différents atomes de la surface.

Les dilatations thermiques sont obtenues en additionnant aux déplacements dynamiques  $d_{\alpha}(\ell)$  la dilatation uniforme  $s_{\alpha}(\ell)$ ; notons que  $s_{\alpha}(\ell)$  est de l'ordre de 0,14% de  $r_0$  pour une variation de température de  $100^{\circ}\text{K}$  autour de  $T_0=300^{\circ}\text{K}$ . Les quantités obtenues  $\eta_{\alpha}(\ell)$  présentent des variations linéaires que nous donnons dans le tableau I.1, en pour cent de  $r_0$  et pour une variation de température de  $100^{\circ}\text{K}$  autour de  $300^{\circ}\text{K}$ .

La surface  $(113)$ , qui est la surface à marches intermédiaire entre la surface plane  $(111)$  et les autres surfaces à marches d'indice de Miller plus élevé, subit une dilatation thermique sensiblement différente. Le déplacement le plus important se produit donc pour l'atome du coin supérieur de la marche, avec une composante prépondérante dans la direction perpendiculaire à la terrasse  $(001)$ . L'atome du coin inférieur de la marche ne subit pratiquement pas de relaxation dynamique  $d_{\alpha}(\ell)$  étant donné qu'il a une



**Figure I.2 :** Représentation schématique du déplacement dynamique  $d_{\alpha}(l)$  des atomes de différentes surfaces  $(11n)$ . La proportionnalité entre la longueur des flèches est respectée. Par exemple dans le cas de la surface plane  $(001)$  la longueur de la flèche est de  $7 \cdot 10^{-4} r_0$ , correspondant à une variation de température de  $100^{\circ}\text{K}$ .

Surface	Site géométrique	Direction	$\eta_{\alpha}(\ell)$ ( % de $r_0$ )	$B$ ( $10^{-4} K^{-1}$ )
(11n) n $\geq$ 5	Coin supérieur	$\perp$	0.24	2
(11n) n $\geq$ 5	Coin supérieur	//	0.17	1.8
(11n) n $\geq$ 3	Coin inférieur	// et $\perp$	0.14	1.5
(113)	Coin supérieur	$\perp$	0.22	1.9
(113)	Coin supérieur	//	0.16	1.7
(001)	-	$\perp$	0.21	1.6
-	Volume	-	0.14	1.4

**Tableau 1** Valeurs de la dilatation thermique  $\eta_{\alpha}(\ell)$  et de la quantité  $B$  pour les différents atomes de la marche. Les valeurs de  $\eta_{\alpha}(\ell)$  sont données en pour cent de  $r_0$  et pour une variation de température  $\Delta T = 100^{\circ} K$  autour de  $T_0 = 300^{\circ} K$ .

La notation ( $\perp$ ) correspond à la direction  $z$  (001) perpendiculaire à la surface.

La notation (//) correspond à la direction  $x$  ( $1\bar{1}0$ ) pour le calcul de  $\eta_{\alpha}(\ell)$

Pour le coefficient  $B$  cette notation (//) correspond à une valeur moyenne des  $\langle u^2 \rangle$  dans les deux directions  $X$  et  $Y$

coordinance peu différente de celle d'un atome du volume. Les autres atomes de la terrasse subissent pratiquement le même déplacement, essentiellement normal au plan(001); ce déplacement est d'ailleurs très proche de celui obtenu pour la surface plane (001). Au voisinage de la surface, les variations des distances interatomiques peuvent être de 80% supérieures à celles du volume.

L'obtention des positions atomiques à chaque température permet de calculer les nouvelles constantes de force et ainsi d'en déduire les nouvelles propriétés de vibration à cette température.

En appelant  $r_0$  la distance interatomique à  $T_0$  et  $r$  cette distance à la température  $T$ , la nouvelle constante de force interatomique  $\phi_s''(r)$  s'écrit simplement ; si la différence  $(r-r_0)$  est petite devant  $r_0$  :

$$\phi_s''(r) = \phi_s''(r_0) \left( 1 + \left( \frac{r - r_0}{r_0} \right) \Gamma_s \right) \quad (1.31)$$

### I.3.2. Correction quasi-harmonique sur les déplacements carrés moyens

Nous étudions ici l'effet de la dilatation thermique sur les déplacements quadratiques moyens des atomes  $\langle u^2 \rangle$ . Le calcul de la dilatation thermique ayant été fait autour de  $T_0 = 300^\circ\text{K}$  nous nous intéressons aux variations des  $\langle u^2 \rangle$  autour de cette température ; pour cela nous utilisons les nouvelles constantes de force  $\{\hat{\phi}_{\alpha\beta}(ll')\}$  correspondant à chaque température que l'on obtient à partir de l'équation (1.31) et des expressions (1.26), moyennant également un développement de ces expressions autour de la position d'équilibre des atomes à  $T_0$ . On peut également

calculer les  $\hat{\phi}_{\alpha\beta}(\ell\ell')$  en utilisant directement l'expression (1.9).

Nous présentons les variations des  $\langle u^2 \rangle$  à travers celles de la grandeur :

$$\mathcal{B} = \frac{\langle u^2(T) \rangle_A}{\langle u^2(T) \rangle_H} - \frac{\langle u^2(T_0) \rangle_A}{\langle u^2(T_0) \rangle_H} \quad (1.32)$$

Dans cette expression  $\langle u^2 \rangle_H$  est le résultat d'un calcul purement harmonique tandis que  $\langle u^2 \rangle_A$  tient compte de la dilatation thermique du cristal. Ce dernier résultat s'obtient en remplaçant la matrice dynamique harmonique par celle tenant compte des relaxations atomiques (approximation quasi-harmonique). Notons que les  $\langle u^2 \rangle$  sont calculés dans l'approximation d'Einstein, qui consiste ici à négliger les termes d'interaction entre atomes dans la matrice dynamique. Nous avons aussi utilisé l'approximation haute-température pour le calcul des déplacements carrés moyens, qui est bien justifiée dans cette gamme de température.

Le coefficient  $\mathcal{B}$  présente également un comportement linéaire, aussi nous pouvons écrire  $\mathcal{B} = B(T-T_0)$ . Les différents coefficients  $B$ , pour les différents atomes de la marche et les deux directions; perpendiculaire et parallèle à la marche, sont donnés dans le tableau I.1.

L'appellation parallèle correspond à une valeur moyenne du  $\langle u^2 \rangle$  pour les deux directions X et Y soit :

$$\langle u^2 \rangle = 1/2 (\langle u_X^2 \rangle + \langle u_Y^2 \rangle).$$

Le coefficient  $B$  peut être comparé à un coefficient similaire donné par Willis (20) dans le calcul de la correction quasi-harmonique apportée sur le facteur de Debye-Waller mesuré dans les expériences de diffraction élastique des rayons X et des neutrons.

Le tableau I.1 montre que l'effet anharmonique est plus important sur les  $\langle u^2 \rangle$  de l'atome du coin supérieur et plus particulièrement le long de la direction perpendiculaire à la terrasse ; pour les  $\langle u^2 \rangle$ , un atome de la terrasse se comporte pratiquement comme un atome de la surface (001), par contre l'atome du coin inférieur a un comportement sensiblement différent de celui du volume, ceci est dû au fait qu'il a un nombre différent de premiers voisins. Récemment Lapujoulade et al (21) ont montré une anomalie sur le facteur de Debye-Waller aux hautes températures (diffraction d'atomes neutres par les surfaces (11n) du cuivre); bien que cet effet soit important et qu'il doive plutôt être attribué à l'apparition de défauts, il est d'abord nécessaire de tenir compte de la correction apportée par l'anharmonicité. Finalement, notons que si on veut obtenir les résultats à des températures beaucoup plus basses que 300°K on doit prendre une valeur de  $\epsilon$  convenable. La valeur expérimentale de  $\epsilon$  décroissant avec la température, la valeur de  $\Gamma_s$  diminue (eqs (1.27) et (1.28)) et ainsi les dilatations et les corrections quasi-harmoniques sur les  $\langle u^2 \rangle$  doivent être plus faibles à ces températures.

### I.3.3 Variation avec la température de la fréquence d'un mode optique de surface dû à une couche adsorbée

Dans ce paragraphe nous considérons l'adsorption d'une monocouche d'atomes de masse  $M_a$  sur la surface (001) d'un cristal cubique à face centrée composé d'atomes de masse  $M_s$ . Sous certaines conditions, et notamment quand la masse de l'adsorbat est petite devant celle du substrat, ou la constante de force liant l'adsorbat au substrat est plus importante que celle liant deux atomes du substrat,

on peut obtenir un mode optique, localisé, de vibration. Nous avons étudié l'effet de l'anharmonicité sur la fréquence de ce mode de vibration, en étudiant d'abord la variation de la distance adsorbat-substrat en fonction de la température.

Les paramètres harmoniques seront choisis afin de décrire qualitativement l'adsorption de l'oxygène sur une surface (001) de Nickel non reconstruite  $p(1 \times 1)$ , bien que expérimentalement les structures observées soient  $p(2 \times 2)$  et  $c(2 \times 2)$  (14).

Si on appelle  $b_0/2$  la distance entre la monocouche adsorbée et le premier plan du substrat, chaque atome adsorbé est à une distance  $r'_0$  de ses premiers voisins appartenant au substrat,

$$r'_0 = \frac{1}{2} (b_0^2 + a^2)^{1/2} \quad (1.33)$$

L'interaction adsorbat-substrat est définie par les deux paramètres harmoniques et anharmoniques,  $\phi''_{AS}(r'_0)$  et  $\phi'''_{AS}(r'_0)$  avec

$$\gamma_{AS} = \frac{\phi''_{AS}(r'_0)}{\phi''_s(r_0)} \quad \Gamma_{AS} = r'_0 \phi'''_{AS}(r'_0) / \phi''_{AS}(r'_0) \quad (1.34)$$

Nous avons négligé l'interaction directe entre deux atomes adsorbés. Le rapport  $\gamma_{AS}$  entre les constantes de force adsorbat-substrat et substrat-substrat sera pris égal à 2 ou 3 (Armand et Lejay (23) donnent  $\gamma_{AS}=3$  pour la structure  $c(2 \times 2)$  de l'oxygène sur le Nickel où la fréquence du mode de surface correspondant est  $\hbar\omega = 39\text{meV}$ (22); pour la structure  $p(2 \times 2)$  ils donnent  $\gamma_{AS}=6$  avec une fréquence

correspondante égale à 53meV). Quand la température augmente, la distance entre la monocouche adsorbée et le premier plan du substrat subit une relaxation dynamique s'ajoutant à la dilatation homogène du cristal. Nous supposons, comme dans le cas de la marche, que cette relaxation dynamique n'affecte que le premier plan, c'est-à-dire ici la monocouche adsorbée. De plus cette relaxation dynamique est nécessairement suivant la direction normale à la surface, on a donc une seule inconnue à calculer,  $d_z(0)$ . L'expression donnant  $d_z(0)$  est donnée en annexe B. La distance  $b_0/2$  a été prise égale à 0.9Å à la température ambiante  $T_0 = 300^\circ\text{K}$  (24). Sur la figure I.3 nous donnons les variations de la quantité  $\Delta b/b_0$  pour des variations de température de  $100^\circ\text{K}$  autour de  $T_0 = 300^\circ\text{K}$  et pour différentes valeurs du paramètre anharmonique  $\Gamma_{AS}$ . Pour les valeurs de  $\Gamma_{AS}$  relativement élevées ( $|\Gamma_{AS}| > 20$ ) la dilatation de  $b$  peut atteindre 2% pour une variation de température de  $100^\circ\text{K}$ . Pour les valeurs de  $\Gamma_{AS}$  plus faibles ( $|\Gamma_{AS}| = 10$ ) on peut voir que la dilatation de  $b$  peut être plus faible que celle de  $a$ , dilatation uniforme en volume. Pour de très faibles valeurs de  $\Gamma_{AS}$ , la distance  $r'_0$  (entre premiers voisins, l'un appartenant à l'adsorbat, l'autre au substrat) peut ne pas varier alors que la distance  $r_0$  entre premiers voisins du volume est dilatée. Ceci résulte de la contraction de  $b$  alors que  $a$  est dilaté.

(Dans ce modèle on suppose que la monocouche adsorbée subit une dilatation parallèle à la surface identique à celle du substrat).

Nous nous sommes intéressés aux modes de vibration de surface à  $k_y=0$ , où  $k_y$  est le vecteur d'onde parallèle à la surface, qui peuvent être observés par spectroscopie d'électron à haute résolution (22). Pour  $k_y=0$ , donc au centre de la zone de Brillouin de surface, les polarisa-

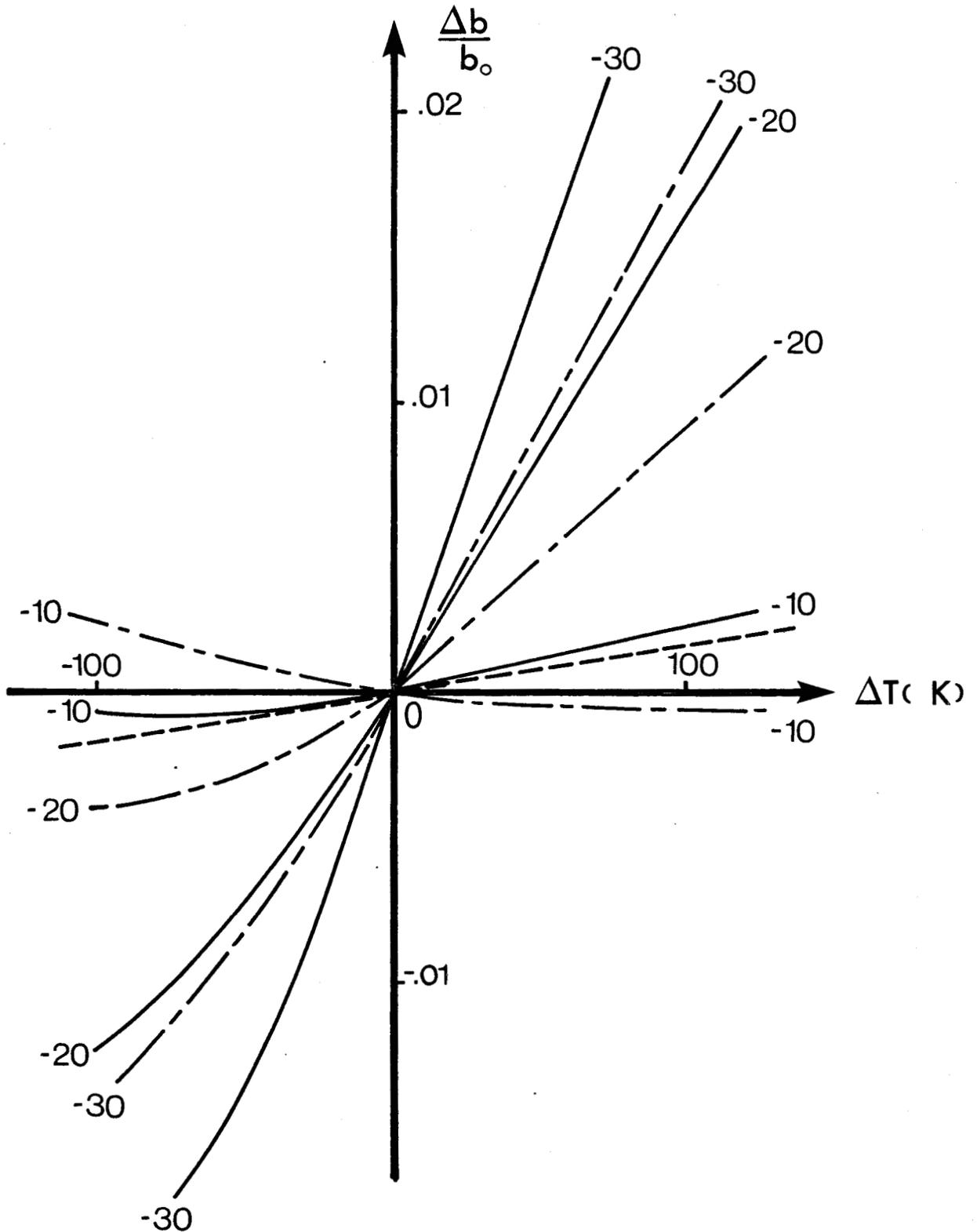


Figure I.3 : Variation relative  $\Delta b/b_0$  avec la température de la distance entre la monocouche adsorbée et le substrat. Les courbes sont données pour  $\gamma_{AS} = 2$  (—) et  $\gamma_{AS} = 3$  (— · —) et pour différentes valeurs du paramètre anharmonique  $\Gamma_{AS}$  (-10, -20, -30). En pointillé (---) la variation relative  $\Delta a/a$  du paramètre cristallin en volume.

tions  $x, y, z$  sont découplées. Par exemple, pour les modes de polarisation  $z$ , pour lesquels les déplacements atomiques sont perpendiculaires à la surface (001) et qui peuvent être observés par diffraction spéculaire, les équations de mouvement ont la forme suivante :

Si on numérote par l'indice  $n$  les différents plans parallèles à la surface ( $n=0$  pour la monocouche adsorbée), on a en  $k_{//} = 0$ ,

$$\begin{aligned} M_A \omega^2 u_z(0) &= 4 \beta'_\perp [u_z(0) - u_z(1)] \\ M_S \omega^2 u_z(1) &= 4 \beta [u_z(1) - u_z(2)] + 4\beta'_\perp [u_z(1) - u_z(0)] \\ M_S \omega^2 u_z(n) &= 4 \beta [2u_z(n) - u_z(n+1) - u_z(n-1)] \quad n \geq 2 \end{aligned} \quad (1.35)$$

où  $u_z(n)$  est le déplacement suivant la direction  $z$  d'un atome appartenant au  $n^{\text{ième}}$  plan.

Les constantes de force  $\beta$  et  $\beta'_\perp$  sont définies par :

$$\beta = \frac{1}{2} \varphi''_s(r) \quad \beta'_\perp = \frac{1}{4} \frac{b^2}{r'^2} \varphi''_{AS}(r') \quad (1.36)$$

où  $r$  est la distance entre deux premiers voisins appartenant au volume,  $b/2$  la distance entre la monocouche adsorbée et le substrat;  $r'$  est la distance entre un atome de la monocouche et un de ses premiers voisins appartenant au substrat, à la température  $T$ . Si on appelle  $r_0$ ,  $b_0/2$  et  $r'_0$  ces mêmes quantités à la température  $T_0$ , on obtient :

$$\varphi''_{AS}(r') \approx \varphi''_{AS}(r'_0) \left( 1 + \frac{r' - r'_0}{r'_0} \Gamma_{AS} \right) \quad (1.37)$$

Cette expression est similaire à l'équation (1.31).

Les équations de mouvement pour les polarisations  $x$  et  $y$  peuvent être obtenues facilement à partir des équations (35) en remplaçant  $\beta$  par  $\beta/2$  et  $\beta_{\perp}$  par  $\beta'_{\parallel}$  avec :

$$\beta'_{\parallel} = \frac{1}{2} \frac{r^2}{r'^2} \psi''_{AS}(r')$$

La solution du système d'équation (1.35) peut être recherchée sous la forme :

$$u_z(n) = A\delta_{n,0} + Be^{-qn} \quad (1.38)$$

c'est-à-dire une onde dont l'amplitude décroît rapidement dans le volume.

La solution (1.38) injectée dans le système (1.35) permet de trouver la fréquence de vibration pour la polarisation  $z$ , avec la condition  $|e^{-q}| < 1$  pour que cette fréquence corresponde à un mode de surface.

Sur les figures I.4 nous donnons la variation relative du mode de surface autour de la température  $T_0$ , pour deux valeurs du paramètre harmonique  $\gamma_{AS}$  ( $\gamma_{AS}=2$  et  $3$ ) et plusieurs valeurs du paramètre anharmonique  $\Gamma_{AS}$ . Etant donné la résolution actuelle de la spectroscopie inélastique (quelques meV), cette figure permet d'estimer quelle variation de température pourrait conduire à une variation sensible de fréquence. Inversement si de telles variations étaient mesurées, la figure I.4 permettrait d'estimer l'ordre de grandeur de la constante de force anharmonique liant d'adsorbat et le substrat.

Récemment Andersson et al (25) ont observé, dans le cas de  $c(2 \times 2)O/Ni$  un déplacement du pic spéculaire de 1,5meV quand ils analysent l'échantillon à 80°K et 293°K. Cette variation d'environ 4% pour une variation de température d'environ 200°K correspond, d'après les figures I.4, à un paramètre anharmonique  $\Gamma_{AS}$  assez faible ( $|\Gamma_{AS}| < 10$ ).

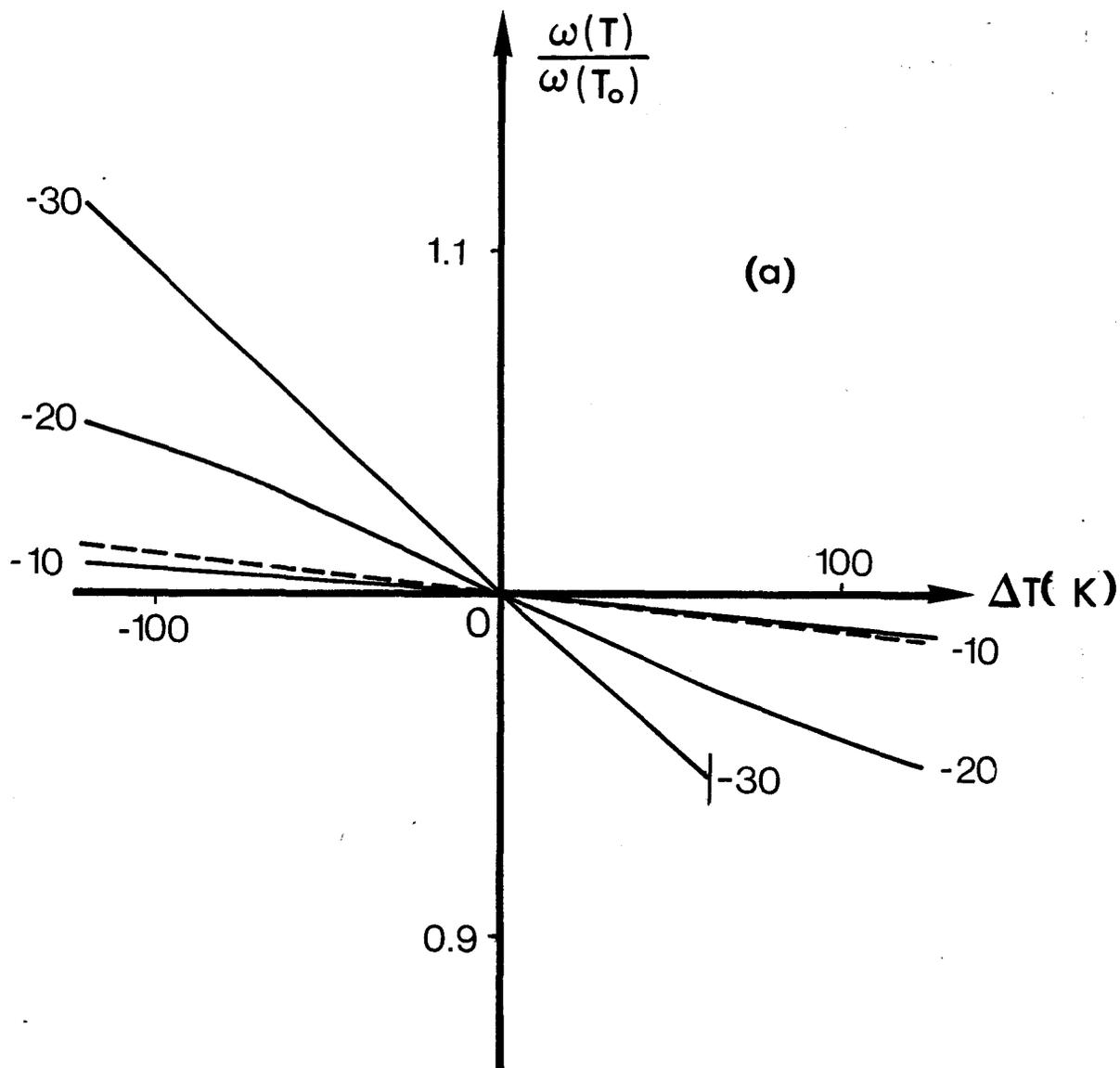
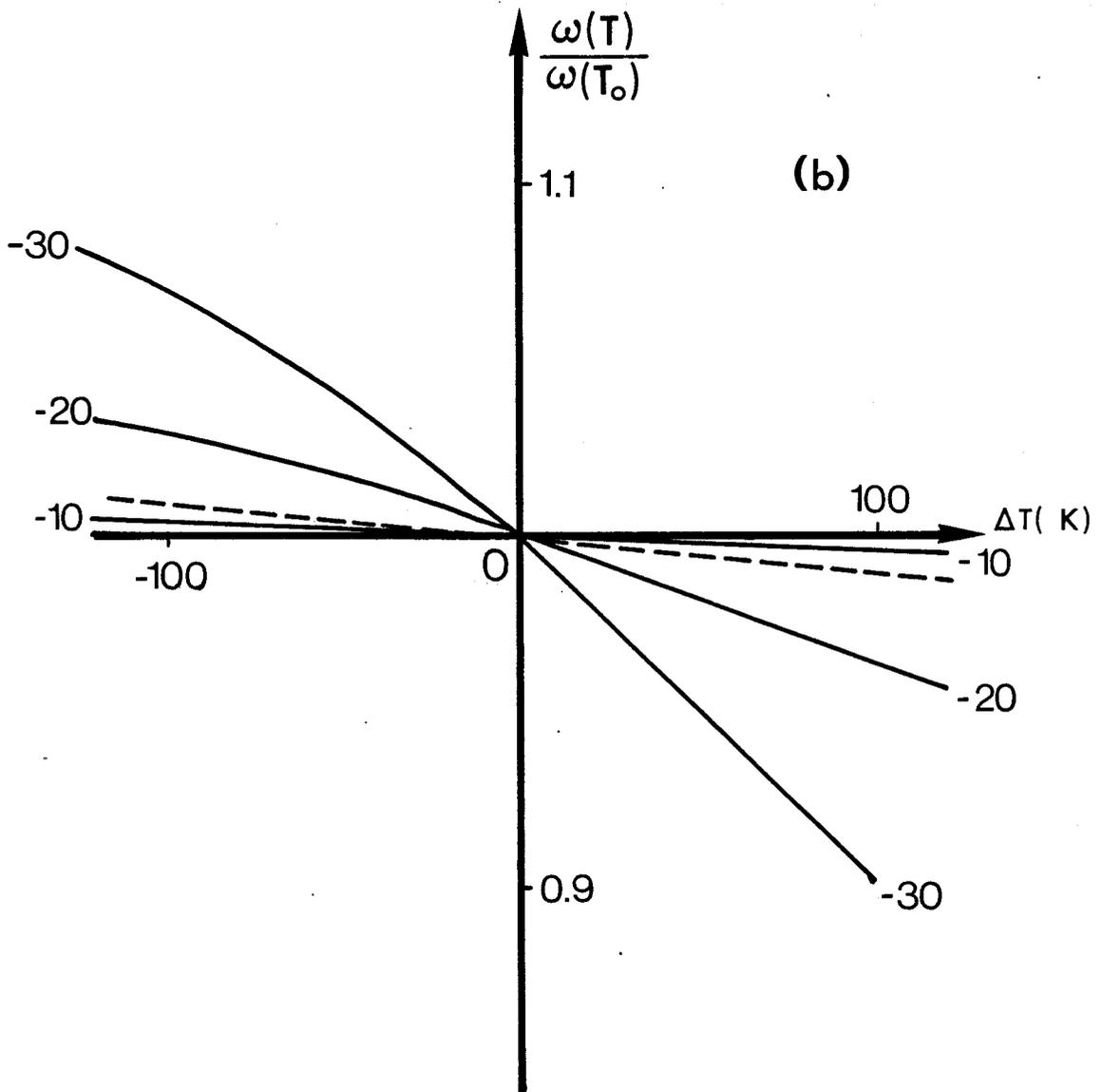


Figure I.4 : Variation relative  $\omega(T)/\omega(T_0)$  du mode localisé, de polarisation z, avec la température. Chaque courbe correspond à un paramètre anharmonique  $\Gamma_{AS}$  (-10,-20,-30) différent. En pointillé variation de la fréquence maximum en volume. Une fois que le mode localisé tombe dans la bande du volume, la courbe correspondante est arrêtée par un trait vertical (a)  $\gamma_{AS} = 2$  (b)  $\gamma_{AS} = 3$ .



## CHAPITRE II

ENERGIE D'INTERACTION ELASTIQUE DE DEFANTS AVEC  
UNE MARCHE : EFFET D'UN DECROCHEMENT DE MARCHEII.1. Introduction

L'étude de l'énergie d'interaction entre adatoms, ou d'adatoms avec une marche, est intéressante pour comprendre les mécanismes de diffusion en surface ou de croissance cristalline. Cette énergie peut avoir plusieurs origines (électronique, dipolaire, élastique, vibrationnelle...). Les unes sont directes, les autres indirectes à travers le substrat.

Ici nous nous intéressons à la contribution élastique à l'énergie d'interaction entre défauts, qui est surtout importante à longue portée et en particulier pour les substrats isolants.

Les différentes contributions à l'énergie d'interaction entre défauts ont été calculées, particulièrement dans le cas des adatoms.

La contribution indirecte d'origine électronique a été étudiée pour deux adatoms interagissant par l'intermédiaire des électrons de conduction du substrat(26,27,28).

La contribution directe, dipôle-dipôle, a également été calculée dans ce cas (29).

L'interaction indirecte de deux adatoms intervenant à travers les phonons se propageant dans le substrat a également été traitée(30,31,32), mais il était montré que cette énergie pouvait simplement être considérée comme un terme correctif à la contribution d'origine élastique.

De nombreux papiers ont été consacrés à l'étude de cette dernière contribution. L'énergie d'interaction entre deux défauts dans un milieu élastique infini a été largement étudié dans le passé (33). Plus récemment des travaux ont été consacrés à l'étude du cas d'un défaut interagissant

avec la surface-libre (34,35,36) ou soumise à une contrainte (37)- d'un milieu élastique, ou avec l'interface séparant deux milieux élastiques (38).

Les énergies d'interaction élastique entre deux défauts près d'une surface (36,37) ou d'une interface (38,39), ainsi qu'entre deux adatoms (37,40-43) ont également été étudiées. L'influence d'une couche adsorbée sur ces énergies a été considéré pour les substrats isotropes (44) ou à symétrie hexagonale (45).

Pour résumer ces différentes études, disons qu'un défaut ponctuel à l'intérieur d'un milieu élastique est attiré vers la surface, son énergie variant selon une loi en  $x_3^{-3}$  où  $x_3$  est la distance du défaut à la surface (35,36,37). En présence d'une interface (38) la loi en  $x_3^{-3}$  reste valable, ( $x_3$  désigne maintenant la distance du défaut à l'interface) mais cette fois le défaut peut être attiré vers l'interface ou repoussé par elle selon la nature des deux milieux élastiques en présence. L'énergie d'interaction mutuelle entre deux défauts près d'une surface (36,37) d'une interface (38,39) peut également être attractive ou répulsive selon la nature des défauts ou leurs positions géométriques relatives. Dans le cas de deux adatoms elle suit une loi relativement simple en  $R_{ij}^{-3}$ , où  $R_{ij}$  est la distance entre les deux adatoms.

L'étude de l'interaction de défauts avec une marche a pour le moment fait l'objet de peu de travaux théoriques. Récemment l'énergie d'interaction élastique d'un défaut avec une marche a été calculée (46).

Dans le cas de l'adatom, cette énergie est inversement proportionnelle à la distance entre l'adatom et la marche. La conclusion de ce calcul est que, tout au moins du point de vue élastique, l'adatom est attiré vers le coin de marche quand il se trouve sur une terrasse, et repoussé par celui-ci quand il se trouve sur l'autre terrasse. En utilisant des techniques de décoration qui permettent de déterminer la localisation d'amas d'or et de palladium sur

des surfaces de KCl , présentant des marches monoatomiques et biatomiques, J.J. Métois et al.(47) ont observé que ceux-ci avaient tendance à se regrouper sur le bord supérieur des marches. Ce résultat a été interprété en considérant le champ de contrainte résultant de la présence de l'amas et de la marche, minimum en ce site.

Nous nous proposons ici d'étudier le cas plus général d'un défaut anisotrope avec une marche sur la surface d'un milieu élastique isotrope.

Le mot anisotrope vient de la façon dont est décrit le défaut, qui consiste en une superposition de forces dipolaires (dipôles élastiques) suivant trois axes principaux, pouvant être orientés arbitrairement par rapport aux axes du cristal.

Dans le paragraphe suivant nous rappelons, dans le cadre d'un formalisme de fonction de Green, l'expression générale de l'énergie élastique d'interaction entre deux défauts près de la surface d'un milieu élastique. Nous présentons ensuite le modèle qui permet de décrire le défaut anisotrope et son interaction avec la marche.

Au paragraphe II.3 nous donnons l'expression analytique de l'énergie d'interaction élastique entre le défaut et la marche, et nous discutons son comportement.

Dans le paragraphe II.4 nous donnons la contribution d'un décrochement de marche à l'énergie d'interaction d'un défaut avec la marche. Nous nous limitons pour cette étude au cas de l'adatome.

Enfin dans un dernier paragraphe nous donnons des ordres de grandeur de ces énergies.

## II.2 Formalisme et modèle

### II.2.1 Energie d'interaction entre deux défauts

Dans ce paragraphe nous commençons par rappeler les expressions qui donnent l'énergie d'interaction élastique

entre deux défauts au voisinage de la surface d'un milieu élastique semi-infini(36).

On suppose que ce dernier remplit le demi-espace  $x_3 > 0$ . Les défauts ponctuels seront décrits par une distribution de forces dipolaires  $F(\vec{x})$  qui sera précisée ultérieurement.

La contrainte due à la présence du défaut dans le milieu élastique conduit à une énergie élastique emmagasinée dans ce milieu. Celle-ci peut être calculée en écrivant les équations d'équilibre d'un milieu élastique en présence d'une distribution de forces et les équations qui expriment les conditions aux limites, à savoir d'une part que la surface  $x_3 = 0$  est libre de contrainte, d'autre part que les contraintes sont nulles à l'infini ( $x_3 \rightarrow \infty$ ).

L'énergie élastique dans le milieu est alors :

$$U_s = \frac{1}{2} \rho \sum_{\alpha\beta} \int d^3x \int d^3x' F_\alpha(\vec{x}) D_{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{x}') F_\beta(x') \quad (2.1)$$

où  $\rho$  est la densité du milieu.

$D_{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{x}')$  sont les éléments de la fonction de Green du milieu qui relie le déplacement  $u_\alpha(\vec{x})$  du milieu au point  $\vec{x}$  quand on applique une force au point  $\vec{x}'$ :

$$u_\alpha(\vec{x}) = -\sum_{\beta} \int d^3x' D_{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{x}') F_\beta(\vec{x}') \quad (2.2)$$

La fonction de Green pour un milieu élastique isotrope limité par une surface libre, a été calculée dans le passé par Mindlin (48) dans l'espace réel et plus récemment par Maradudin et al (49) dans l'espace réciproque pour les directions parallèles à la surface.

En présence de deux défauts près de la surface, l'énergie d'interaction mutuelle de ces deux défauts peut être obtenue à partir de l'équation (2.1). La densité de forces caractérisant les défauts est maintenant la somme de deux contributions,

$$F(\vec{x}) = F^{(1)}(\vec{x}/\vec{x}^{(1)}) + F^{(2)}(\vec{x}/\vec{x}^{(2)}) \quad (2.3)$$

chacune d'entre elles est associée à l'un des défauts ponctuels localisés respectivement aux positions  $\vec{x}^{(1)}$  et  $\vec{x}^{(2)}$ . l'énergie mutuelle d'interaction entre ces deux défauts  $U_I(\vec{x}^{(1)}, \vec{x}^{(2)})$  est définie comme la différence entre l'énergie élastique totale dans le milieu et la somme des énergies élastiques dues à chaque défaut pris individuellement (ou séparés par une distance infinie). soit

$$U_I(\vec{x}^{(1)}, \vec{x}^{(2)}) = \frac{1}{2} \rho \Sigma_{\alpha\beta} \int d^3x \int d^3x' \{ F_{\alpha}^{(1)}(\vec{x}/\vec{x}^{(1)}) D_{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{x}') F_{\beta}^{(2)}(\vec{x}'/\vec{x}^{(2)}) + F_{\alpha}^{(2)}(\vec{x}/\vec{x}^{(2)}) D_{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{x}') F_{\alpha}^{(1)}(\vec{x}'/\vec{x}^{(1)}) \} \quad (2.4)$$

Cette expression peut être réécrite en tenant compte de la propriété de symétrie de la fonction de Green  $D_{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{x}')$

$$D_{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{x}') = D_{\beta\alpha}(\vec{x}', \vec{x}) \quad (2.5)$$

L'expression (2.4) donne alors

$$U_I(\vec{x}^{(1)}, \vec{x}^{(2)}) = \rho \Sigma_{\alpha\beta} \int d^3x \int d^3x' F_{\alpha}^{(1)}(\vec{x}/\vec{x}^{(1)}) D_{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{x}') F_{\beta}^{(2)}(\vec{x}', \vec{x}^{(2)}) \quad (2.6)$$

Cette expression constitue le point de départ du calcul de l'énergie d'interaction d'un défaut avec une marche.

### II.2.2. Description du défaut anisotrope

On appelle  $\mathcal{F}(\vec{x})$  la densité de forces (par unité de volume) due à la présence du défaut qui est représenté par la superposition de trois forces dipolaires, centrées au point  $\vec{x}_0$  où est situé le défaut et dirigées suivant trois axes principaux ( $X_1, X_2, X_3$ ).

soit

$$\mathcal{F}_\alpha(\vec{x}) = -\mathcal{K} \frac{\partial}{\partial X_\alpha} \delta(\vec{x} - \vec{x}_0) \quad \alpha = 1, 2, 3 \quad (2.7)$$

Les coefficients  $\mathcal{K}_\alpha$  ont donc ici la dimension d'une force multipliée par une longueur.

Ce modèle dipolaire est dû à Liebfried (50), une représentation assez simple est donnée, par exemple, pour un centre de dilatation (figure II.1).

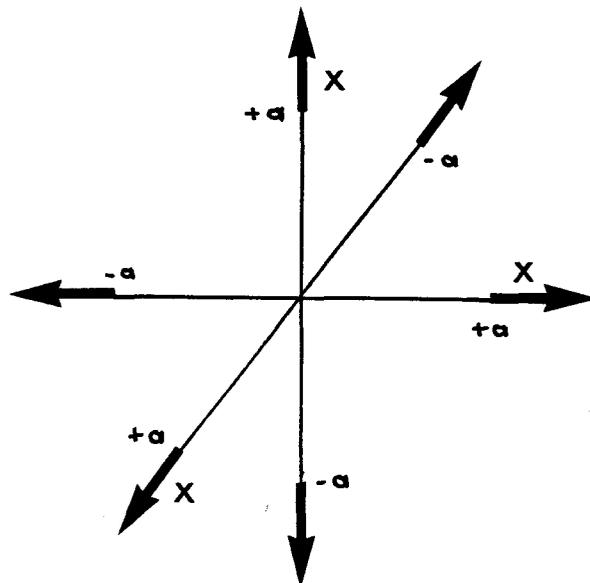


Figure II.1 : Modèle dipolaire de Liebfried pour la représentation du défaut : ici dans le cas du centre de dilatation les forces suivant les trois axes sont égales.

D'autre part le défaut sera caractérisé par son orientation sur la surface, ainsi ce modèle peut décrire, du point de vue élastique, la présence d'une molécule, d'un amas d'atomes, ou d'un adatome.

Sur la figure II.2 nous représentons de façon schématique le défaut et la marche. Le milieu élastique occupe le demi-espace  $x_3 > 0$ , les axes principaux du substrat sont  $(x_1, x_2, x_3)$ , la marche est obtenue par addition d'un demi-

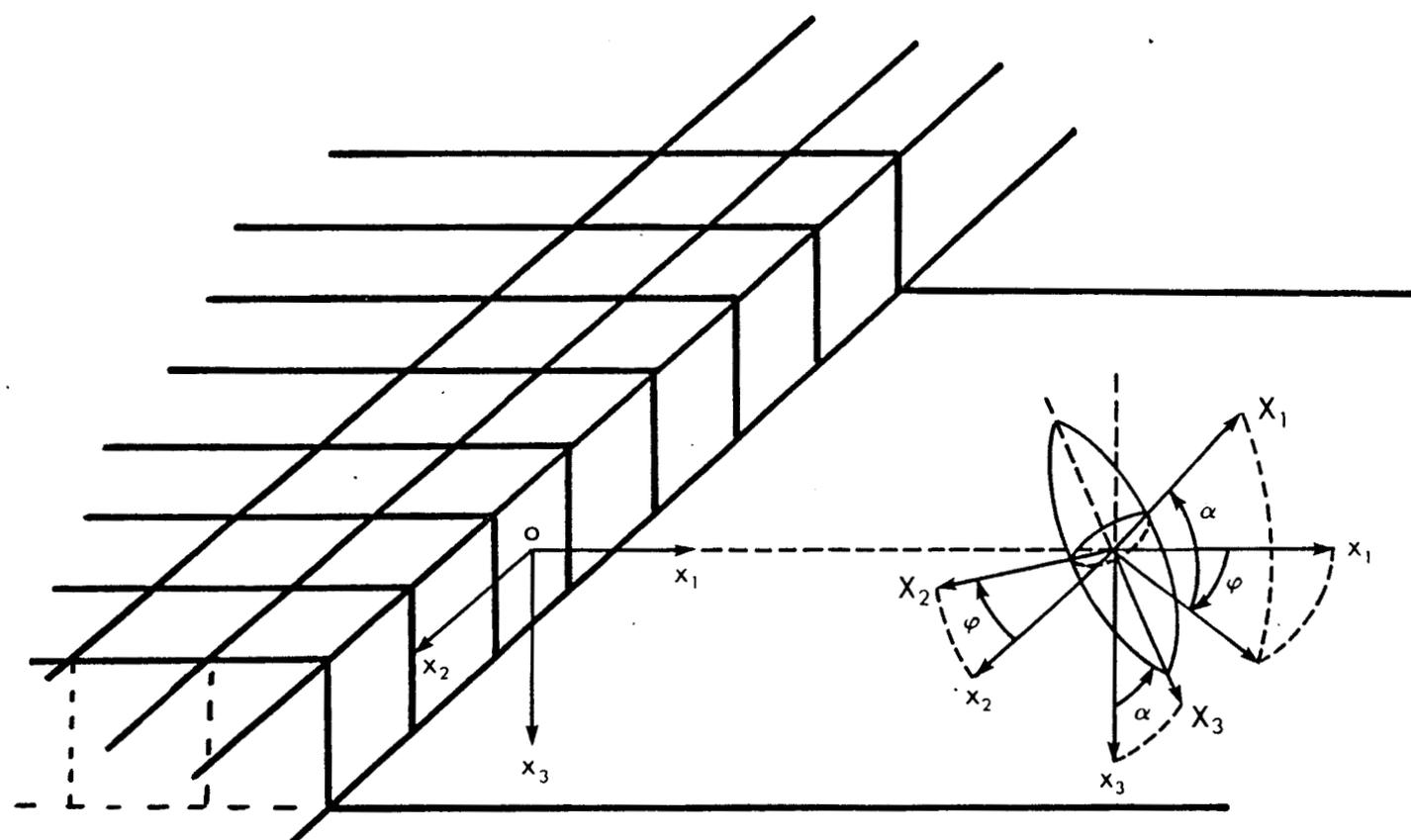


Figure II.2 : Géométrie de la marche et du défaut.

$(X_1, X_2, X_3)$  sont les axes principaux du défaut qui sont obtenus des axes  $(x_1, x_2, x_3)$  du cristal par une première rotation d'angle  $\phi$  autour de  $X_3$  et une seconde rotation d'angle  $\alpha$  autour de  $X_2$

plan d'atomes sur la surface plane du côté  $x_I < 0$ .

L'orientation du défaut est définie par l'orientation des axes principaux  $(X_1, X_2, X_3)$  par rapport aux axes principaux  $(x_1, x_2, x_3)$ . Afin de simplifier les calculs, nous choisissons de prendre deux des axes principaux du défaut équivalents, soit  $\mathcal{K}_1 = \mathcal{K}_2 = \mathcal{K}$ , le défaut a donc ainsi une symétrie ellipsoïdale et son orientation est alors entièrement déterminée par les deux angles  $\alpha$  et  $\varphi$  :  $\alpha$  est l'angle entre l'axe  $X_3$  du défaut et l'axe  $x_3$  du substrat,  $\varphi$  est l'angle entre les axes  $X_2$  et  $x_2$ .

Les coefficients  $\mathcal{K}_1, \mathcal{K}_2, \mathcal{K}_3$  sont supposés indépendants de l'orientation des axes principaux, ceci constitue l'une des principales approximations du modèle.

La distribution de forces dipolaires (éq.2.7) caractérisant le défaut, peut également être représentée par sa projection sur les axes  $(x_1, x_2, x_3)$  du substrat;

Soit  $F_\alpha(\vec{x})$  cette projection :

$$F_\alpha(\vec{x}) = - \sum_\gamma A_{\alpha\gamma} \frac{\partial}{\partial x_\gamma} \delta(\vec{x} - \vec{x}_0) \quad (2.8)$$

avec

$$A_{\alpha\gamma} = \sum_\beta R_{\beta\alpha} \mathcal{K}_\beta R_{\beta\gamma} = \sum_\beta (R^{-1})_{\alpha\beta} \mathcal{K}_\beta R_{\beta\gamma} \quad (2.9)$$

La matrice de rotation  $\vec{R}$  est obtenue par composition des deux rotations  $\vec{R}_\varphi$  et  $\vec{R}_\alpha$  qui amènent successivement les axes  $(x_1, x_2, x_3)$  sur les axes  $(x'_1, x_2, x_3)$  puis ceux-ci sur les axes  $(X_1, X_2, X_3)$  (Figure II.2).

$$(x_1, x_2, x_3) \xrightarrow{R_\varphi} (x'_1, x_2, x_3) \xrightarrow{R_\alpha} (X_1, X_2, X_3)$$

et donc  $R = R_\alpha \circ R_\varphi$ , ce qui donne du point de vue des

matrices  $\vec{R} = \vec{R}_\alpha \cdot \vec{R}_\varphi$   
soit

$$\vec{R} \begin{bmatrix} \cos \alpha \cos \varphi & \cos \alpha \sin \varphi & \sin \alpha \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ -\sin \alpha \cos \varphi & -\sin \alpha \sin \varphi & \cos \alpha \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

### II.2.3. Obtention de l'énergie d'interaction d'un défaut avec une marche

Dans ce paragraphe nous décrivons la façon dont est obtenue l'énergie d'interaction d'un défaut avec une marche.

La présence d'une marche résulte de l'addition ou du retrait d'un demi-plan d'atomes sur la surface plane du substrat. Nous considérons sur les figures II.2 et II.3. le cas d'un demi-plan supplémentaire du côté  $x_1 < 0$ . Cette opération induit une nouvelle relaxation au voisinage du demi-plan supplémentaire qui peut être modélisée par une distribution de forces dipolaires, comme celles décrites dans l'équation (2.7), réparties de façon homogène sur le demi-plan correspondant supposé être maintenant dans sa position non relaxée (fig.II.3). En faisant ceci nous négligeons la relaxation statique subie par le coin de marche qui sera discutée au paragraphe suivant.

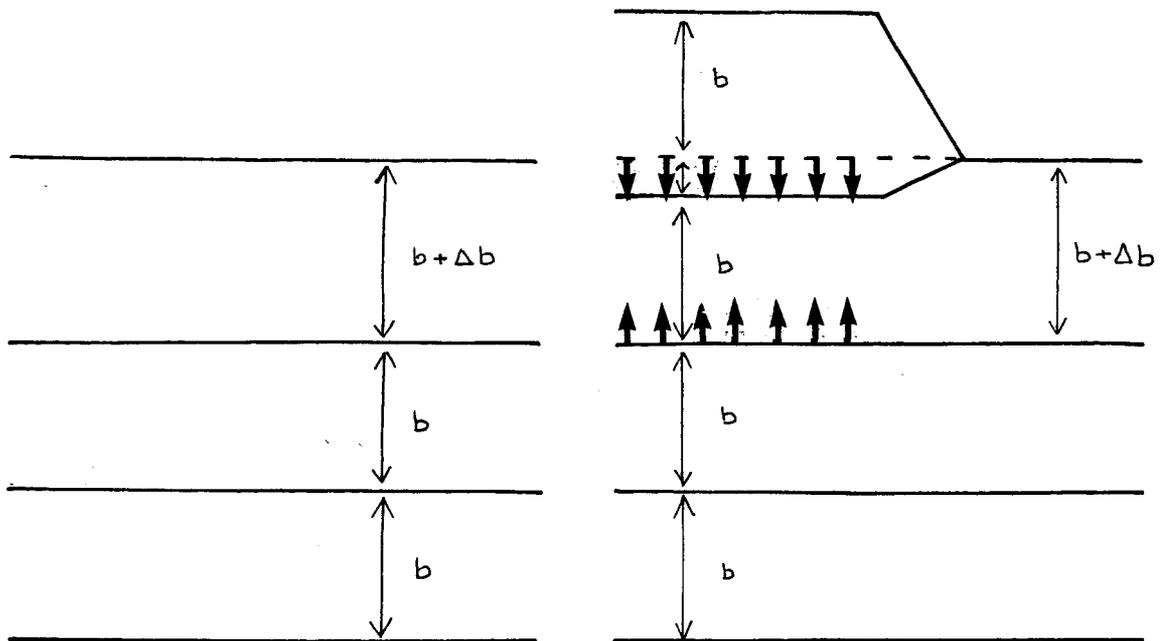
Les forces dipolaires  $F'(\vec{x}')$  caractéristiques de la présence de la marche sont, cette fois, prises suivant les axes principaux du substrat ( $x_1, x_2, x_3$ ).

$$F'_\beta(\vec{x}') = -A'_\beta \frac{\partial}{\partial x'_\beta} \delta(\vec{x}' - \vec{x}'_0) \quad (2.11)$$

La surface étant isotrope les directions  $x_1$  et  $x_2$  sont

équivalentes, nous prendrons donc  $A'_1 = A'_2$ .

L'énergie d'interaction du défaut avec la marche est définie comme la différence entre l'énergie élastique du système composé du substrat, du demi-plateau d'atomes supplémentaire et de l'adatome et l'énergie élastique de ce même système où cette fois l'adatome et le demi-plateau



**Figure II.3 :** On part d'une surface plane (fig.a) ayant subi une relaxation statique limitée au premier plan atomique (on appelle  $b + \Delta b$  la distance entre les deux premiers plans atomiques et  $b$  la distance entre deux plans successifs du volume). On ajoute un demi-plan d'atomes pour créer la marche (fig.b), le demi-plan inférieur (en pointillé) doit se relaxer d'une distance  $\Delta b$  afin que la distance  $b + \Delta b$  entre les deux premiers plans, et la distance  $b$  entre les plans suivants soient conservées. Cette relaxation statique peut être, de façon équivalente, représentée par une distribution de forces dipolaires sur ce demi-plan pris alors dans sa position initiale (en pointillé)

(la marche) sont séparés par une distance infinie. D'après notre modèle cette énergie peut être vue comme celle entre un défaut et un groupe d'autres défauts (adatoms) répartis de façon homogène sur un demi-plan, elle peut alors être obtenue en faisant dans l'équation (2.6) une sommation sur toutes les valeurs de  $\vec{x}$  qui représentent la distribution des forces dipolaires suivant le demi-plan  $x_1 < 0$ . Cette somme peut être convertie en une intégrale par la relation :

$$\Sigma \rightarrow \frac{1}{S} \int dx'_1 dx'_2 \quad (2.12)$$

où  $s$  est la surface attribuée à chacun des atomes de la marche.

### II.3 Energie d'interaction élastique entre un défaut anisotrope et une marche

A partir de l'expression (2.6) qui donne l'énergie d'interaction élastique entre deux défauts, de l'expression (2.8) qui décrit le défaut et de (2.11) qui décrit la distribution de forces caractérisant la présence de la marche, on écrit l'énergie d'interaction élastique  $U_I^S$  entre le défaut anisotrope situé en  $\vec{x}_0$  ( $x_{01}, x_{02}, x_{03}$ ) et la marche :

$$U_I^S = \frac{\rho}{S} \sum_{\alpha\beta\gamma} \int dx'_1 dx'_2 A_{\alpha\gamma} A'_{\beta\delta} \frac{\partial}{\partial x'_\gamma} \frac{\partial}{\partial x'_\beta} D_{\alpha\beta}(x, x') \Big|_{x=x_0} \quad (2.13)$$

Cette dernière expression a été calculée en utilisant les fonctions de Green dérivées par Mindlin (48) qui permettent un calcul direct dans l'espace réel. Ces fonctions de Green sont rappelées en annexe C. L'énergie d'interaction  $U_I^S$  est fonction des seules variables  $x_{01}$ ,  $\alpha, \varphi$  et peut se mettre sous la forme :

$$U_I^S(x_{01}, \alpha, \varphi) = (8\pi S C_{11} C_{44} (C_{11} - C_{44}) x_{01})^{-1} \quad (2.14)$$

$$\{ (\cos 2\alpha - 1) (C_1 \cos 2\varphi + C_2) + C_3 \}$$

avec

$$C_1 = (\mathcal{R}_1 - \mathcal{R}_3) \left[ A'_1 C_{11}^2 - A'_3 (C_{11}^2 - 2 C_{11} C_{44}) \right] \quad (2.15)$$

$$C_2 = (\mathcal{R}_1 - \mathcal{R}_3) \left[ (A'_1 (3C_{11}^2 - 4C_{11} C_{44}) - A'_3 (3C_{11}^2 + 8C_{44}^2 - 10C_{11} C_{44})) \right]$$

$$C_3 = 4A'_1 \mathcal{R}_1 C_{11}^2 - 4(A'_1 \mathcal{R}_3 + A'_3 \mathcal{R}_1) (C_{11}^2 - 2C_{11} C_{44}) \\ + 4A'_3 \mathcal{R}_3 (C_{11}^2 - 4C_{11} C_{44} + 4C_{44}^2)$$

où  $C_{11}$  et  $C_{44}$  sont les constantes élastiques du milieu isotrope. Elles peuvent être reliées aux vitesses, longitudinale  $c_\ell$  et transverse  $c_t$ , du son dans le milieu par les relations

$$C_{11} = \rho c_\ell^2, \quad C_{44} = \rho c_t^2$$

L'énergie d'interaction  $U_I^S$  est inversement proportionnelle à la distance  $x_{01}$  entre le défaut et la marche. Ce résultat a été obtenu précédemment (46) dans le cas d'un défaut (ou adatome) qui est isotrope parallèlement à la surface, ce cas peut être obtenu d'après notre calcul en prenant  $\alpha = 0$  dans l'expression (2.20). L'énergie d'interaction  $U_I^S$  devient ainsi indépendante de l'autre variable angulaire  $\varphi$ , ce qui correspond bien à une isotropie du défaut dans le plan parallèle à la surface (figure II.2). Cette dépendance en  $x_{01}^{-1}$  donne à cette énergie son caractère à longue

portée et aboutit à l'interprétation simple déjà donnée en introduction de ce chapitre : le défaut est attiré vers le coin de marche quand il se trouve sur une terrasse et repoussé de celui-ci quand il se trouve sur l'autre terrasse, en accord avec les travaux expérimentaux de Métois et al (47).

L'énergie d'interaction dépend de l'orientation du défaut à travers la fonction.

$$f(\alpha, \varphi) = (\cos^2 \alpha - 1) (C_1 \cos 2\varphi + C_2) \quad (2.16)$$

Les paramètres  $C_1$  et  $C_2$  pourraient eux-mêmes être fonction de l'orientation de la molécule à travers les coefficients  $k_\alpha$  (équation 2.7) qui définissent la grandeur des forces introduites par la présence de la molécule, dans les trois directions. Ceci pourrait être considéré pour un modèle donné de défaut.

Ici nous discutons le comportement de la fonction  $f(\alpha, \varphi)$  en gardant constant les coefficients  $k_\alpha$ .

La fonction  $f(\alpha, \varphi)$  a une variation continue et monotone par rapport aux variables  $\alpha$  et  $\varphi$ , dans l'intervalle d'étude nécessaire et suffisant  $[0, \pi/2]$ .

Les extréma possibles sont obtenus quand les angles  $\alpha$  et  $\varphi$  prennent les valeurs 0 ou  $\pi/2$ , c'est-à-dire quand les axes principaux du défaut coïncident avec les axes du cristal. Ces différentes situations sont schématisées sur la figure II.4.

Cependant le minimum parmi ces extréma, et donc l'orientation du défaut peut être différente selon les paramètres intervenant dans le calcul. Ce minimum est obtenu en comparant les énergies correspondantes aux différents extréma qui sont données par :

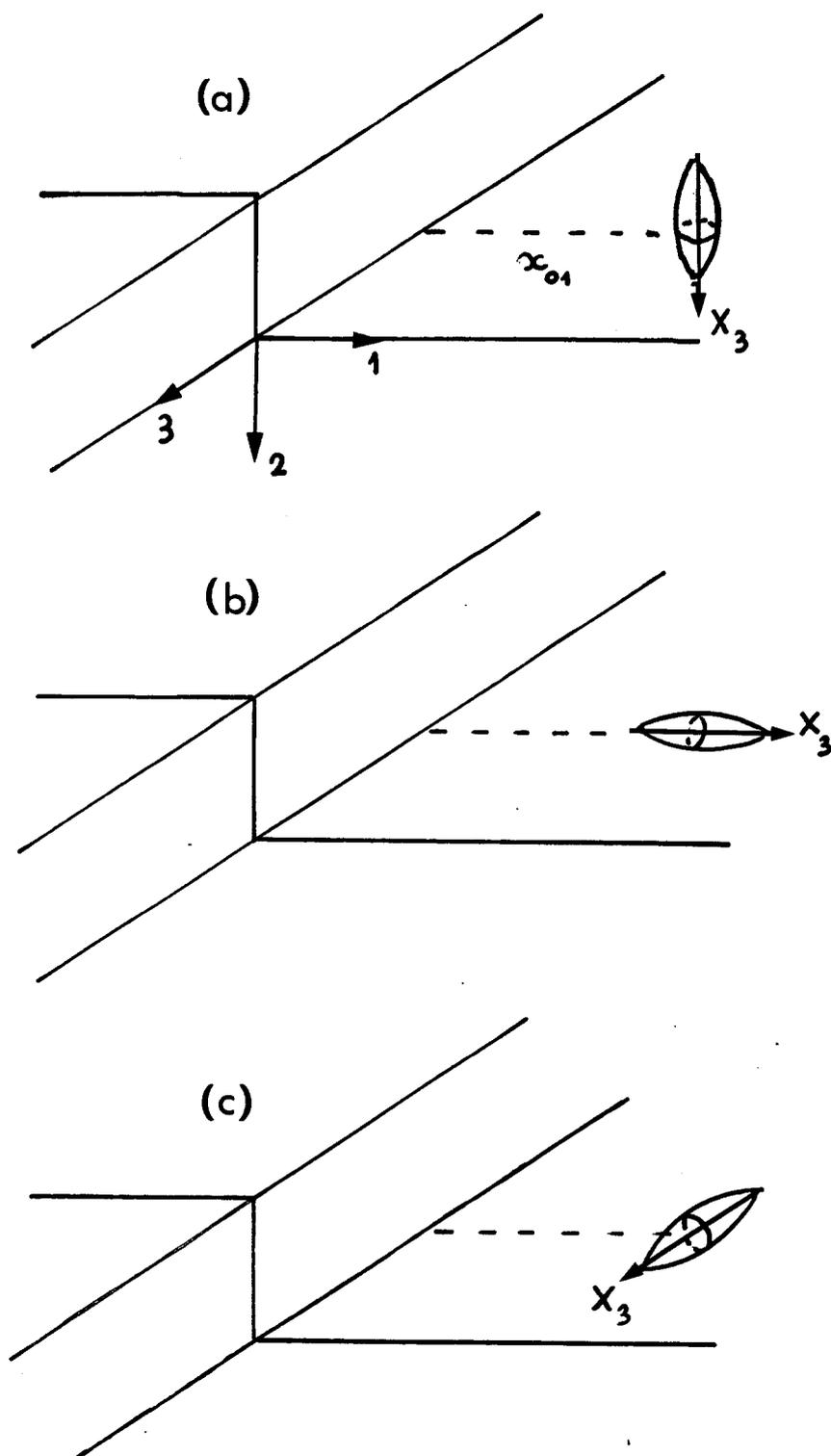


Figure II.4 : Représentation schématique du défaut dans les positions correspondantes à un minimum d'énergie élastique a)  $\alpha = 0$ ,  $\varphi = \varphi_{cp}$  b)  $\alpha = \pi/2$ ,  $\varphi = 0$  c)  $\alpha = \pi/2$ ,  $\varphi = \pi/2$

$$\begin{aligned}
 f_1 &= f(0, \varphi) = 0 \\
 f_2 &= f(\pi/2, 0) = 2A'_3 (\mathcal{K}_3 - \mathcal{K}_1) (b - 1 + 2\nu) (1 - \nu) \\
 f_3 &= f(\pi/2, \pi/2) = A'_3 (\mathcal{K}_3 - \mathcal{K}_1) (b - 1 + 2\nu) (1 - 2\nu)
 \end{aligned} \tag{2.17}$$

où on a introduit :

$$\nu = \frac{C_{44}}{C_{11}} \quad b = \frac{A'_1}{A'_3} \tag{2.18}$$

Dans les équations (2.17) le coefficient  $\nu$  est un paramètre qui ne dépend que du cristal, le paramètre  $b$  est le rapport des coefficients des forces dipolaires parallèles et perpendiculaires, induites par la présence de la marche. Ces forces caractéristiques de la relaxation statique introduite par la marche dépendent donc du substrat considéré. Finalement les énergies  $f_i$  sont proportionnelles au facteur  $A'_3(\mathcal{K}_3 - \mathcal{K}_1)$  qui contient les forces  $\mathcal{K}_i$  caractéristiques du défaut. Dans la façon d'ordonner les  $f_i$  ce facteur ne joue un rôle que par son signe, aussi nous supposerons dans un premier temps que celui-ci est positif, (par exemple en prenant  $A'_3 > 0$  et  $\mathcal{K}_3 > \mathcal{K}_1 > 0$ , ce qui signifie que le grand axe du défaut est suivant  $x_3$  et les petits axes suivant  $x_1$  et  $x_2$ ).

Les trois quantités  $f_1, f_2, f_3$  peuvent être ordonnées à chaque point du plan  $(b, \nu)$  selon les quatre régions indiquées sur la figure II.5 (ces régions sont séparées par les droites d'équation :

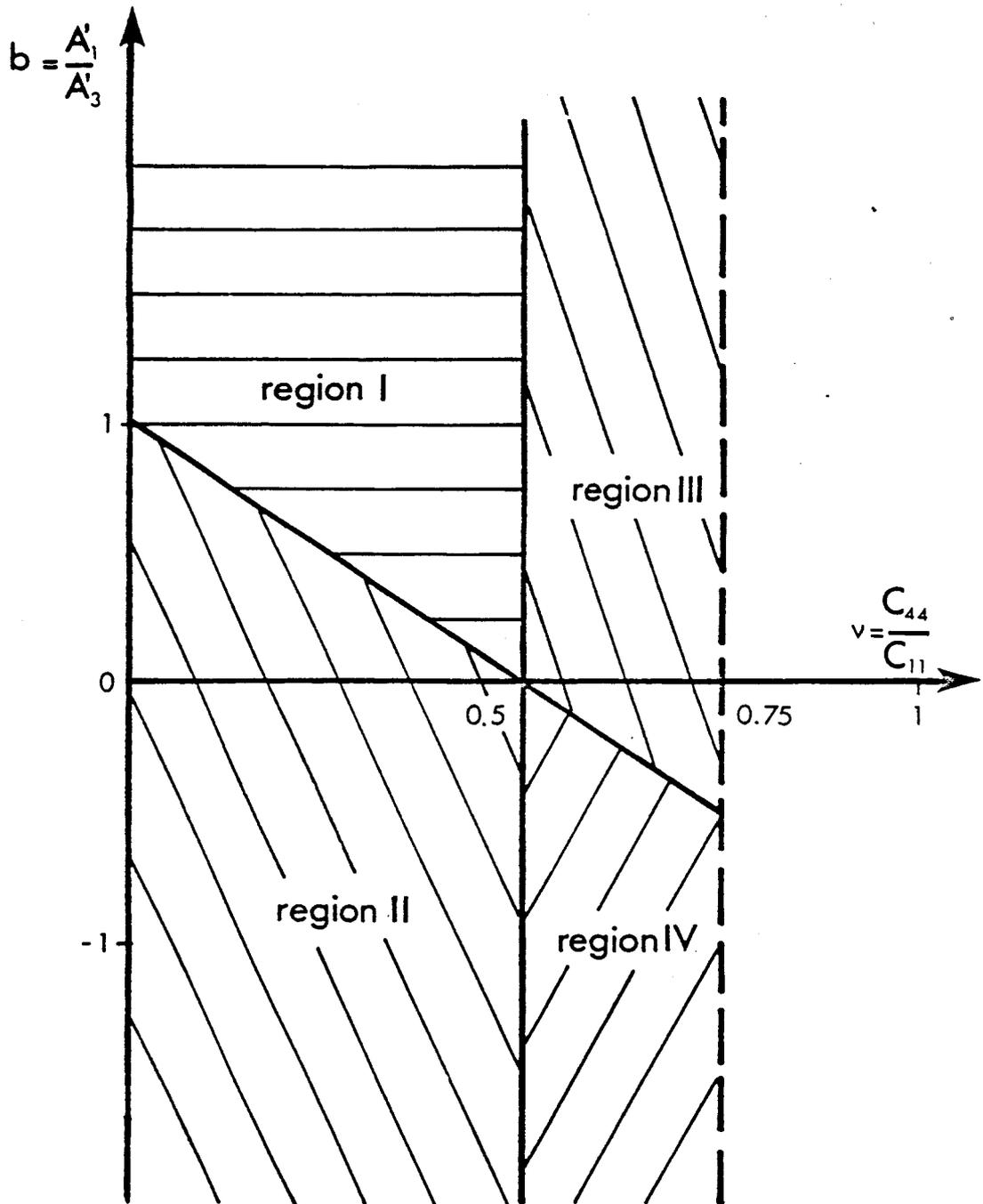


Figure II.5 : Les extrema possibles de l'énergie d'interaction peuvent être ordonnés (eq. 2.19) à chaque point du plan ( $v = C_{44}/C_{11}$ ,  $b = A'_1/A'_3$ ) selon les quatre régions indiquées sur cette figure.

Le paramètre  $v$  est nécessairement entre 0 et 0.75

$$b = 1 - 2\nu \text{ et } \nu = 1/2$$

Région I	$f_1 < f_3 < f_2$	
Région II	$f_2 < f_3 < f_1$	
Région III	$f_3 < f_1 < f_2$	(2.19)
Région IV	$f_2 < f_1 < f_3$	

Dans la région I le minimum d'énergie est obtenu quand l'axe  $X_3$  du défaut est perpendiculaire à la terrasse. Dans les régions II et IV ce minimum est donné quand l'axe  $X_3$  est à la fois parallèle à la terrasse et perpendiculaire au coin de la marche. Enfin dans la région III l'axe  $X_3$  est parallèle au coin de la marche.

Si le facteur  $A'_3$  ( $\epsilon_3 - \epsilon_1$ ) était négatif les inégalités (2.19) devraient être écrites dans l'ordre inverse.

Remarquons, au terme de cette discussion, que dans les systèmes réels l'orientation d'un défaut près d'une surface ou d'une marche est le résultat de la compétition de plusieurs effets parmi lesquels l'interaction élastique peut jouer un rôle.

#### II.4. Contribution d'un décrochement de marche à l'énergie d'interaction d'un adatome avec une marche

Dans ce paragraphe nous calculons l'effet d'un décrochement de marche sur l'énergie d'interaction élastique d'un adatome avec une marche. Nous appelons "adatome" un défaut dont les axes principaux coïncident avec les axes du cristal soit en prenant  $\alpha = 0$  (l'adatome est isotrope dans le plan parallèle à la surface). L'énergie d'interaction élastique de l'adatome avec la marche a été obtenu au paragraphe précédent, l'effet du décrochement de marche peut être obtenu simplement à partir du même modèle. En effet la présence d'un décrochement de marche peut être vue comme le résultat de l'addition (ou du retrait) d'une

demi-rangée d'atomes le long du coin de marche (figure II.6).

La relaxation statique subie par la demi-rangée supplémentaire peut également être modélisée par une distribution de forces dipolaires le long d'un demi-axe ( $x_2 > 0$  ou  $x_2 < 0$ ). On appellera  $A''_{\beta}$  les coefficients qui caractérisent ces forces dipolaires, (eq.2.11) et qui sont différents de ceux ( $A'_{\beta}$ ) représentant la relaxation statique de la marche proprement-dite.

Pour obtenir la contribution due à cette demi-rangée d'atomes on doit donc faire une sommation dans l'expression (2.6) sur toutes les valeurs de  $\vec{x}'$  représentant la position des atomes constituant la demi-rangée supplémentaire. cette somme peut être convertie en une intégrale par la relation

$$\Sigma \rightarrow \frac{1}{a} \int dx'_2 \quad (2.20)$$

où  $a$  est la longueur occupée par chaque atome.

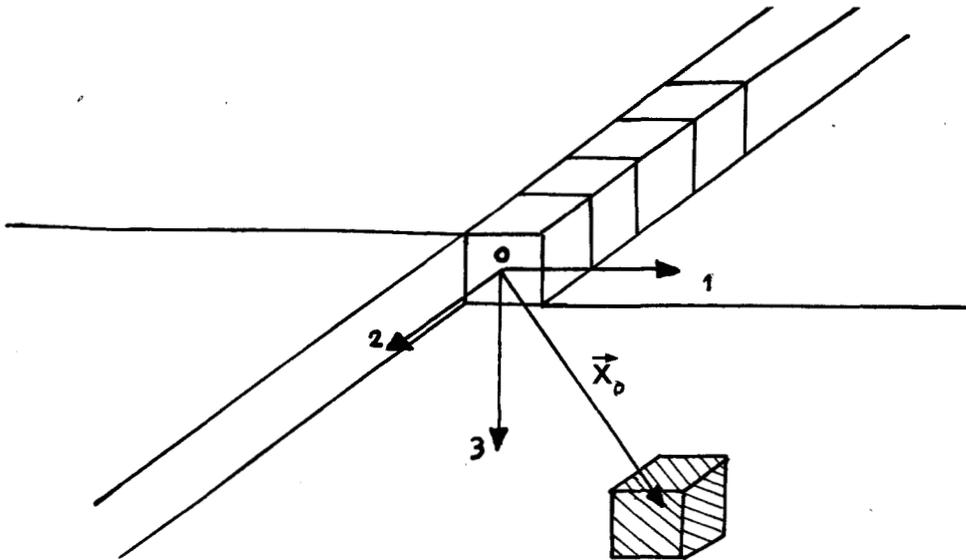


Figure II.6 : Un décrochement de marche est obtenu, ici, par addition d'une demi-rangée d'atomes le long de la marche. La position de l'adatome est donnée par le vecteur  $\vec{x}_0$  ( $x_{01}, x_{02}, 0$ ) dont l'origine est prise sur le décrochement.

Si on note  $\vec{x}_0(x_{01}, x_{02}, 0)$  le vecteur qui joint l'adatome à l'origine de décrochement de marche (figure II.6) on a l'expression suivante pour la contribution  $U_I^k$  du décrochement de marche.

$$U_I^k(x_{01}, x_{02}) = a C'_3 \left\{ \frac{1}{2x_{01}^2} + \frac{x_{02}}{2x_{01}^2 (x_{01}^2 + x_{02}^2)^{1/2}} \right\} \quad (2.21)$$

$C'_3$  est un coefficient identique au coefficient  $C_3$  donné au paragraphe précédent (éq.2.15), où les paramètres  $A'_2$ ,  $A'_3$  sont simplement remplacés par  $A''_1$ ,  $A''_3$ .

Un décrochement de marche donne donc une contribution à l'énergie d'interaction d'un adatome avec une marche <sup>inversement</sup> proportionnelle au carré de la distance entre l'adatome et le décrochement de marche. Son effet est donc à plus courte portée que celui dû à la marche proprement-dite qui est, rappelons-le, inversement proportionnel à la distance entre l'adatome et la marche.

De plus cette contribution est du même ordre que celle obtenue quand on tient compte de la relaxation statique du coin de marche. En effet, celle-ci peut être modélisée par une distribution de forces dipolaires le long de la ligne d'axe  $x_2$  et on obtient ainsi un terme proportionnel à  $x_{01}^{-2}$ . Finalement on peut discuter la signification de ces énergies en discutant le sens des forces qui agissent sur un adatome en présence d'une marche présentant un décrochement. L'origine du système est fixée sur le décrochement de marche, la position de l'adatome est caractérisée par le vecteur  $\vec{x}_0(x_{01}, x_{02}, 0)$  et ainsi l'adatome est à une distance  $x_{01} + a$  de la marche (fig.II.6). Quand on ajoute la contribution d'une demi-rangée d'atomes à celle du demi-plan d'atomes supplémentaire, on obtient l'énergie d'inte-

raction élastique entre un adatome et une marche présentant un décrochement :

$$\begin{aligned}
 U_I^{SK}(x_{01}, x_{02}) &= U_I^S(x_{01} + a) + U_I^K(x_{01}, x_{02}) \\
 &= \frac{C_3}{x_{01} + a} + \frac{aC'_3}{2x_{01}^2} \left\{ 1 + \frac{x_{02}}{(x_{01}^2 + x_{02}^2)^{1/2}} \right\} \quad (2.22)
 \end{aligned}$$

Les forces qui agissent sur l'adatome sont obtenues en dérivant cette énergie par rapport aux deux variables  $x_{01}$  et  $x_{02}$  et ainsi

$$F_1 = - \frac{\partial U_I^{SK}}{\partial x_{01}} = \frac{C_3}{(x_{01} + a)^2} + \frac{aC'_3}{x_{01}^3} \left\{ 1 - \frac{x_{02}(3x_{01}^2 + 2x_{02}^2)}{2(x_{01}^2 + x_{02}^2)^{3/2}} \right\} \quad (2.23)$$

$$F_2 = - \frac{\partial U_I^{SK}}{\partial x_{02}} = aC'_3 \left\{ \frac{1}{2(x_{01}^2 + x_{02}^2)^{3/2}} \right\} \quad (2.24)$$

Notons que dans ce modèle élastique les résultats ne sont valables que pour  $x_{01}$  et  $x_{02}$  suffisamment grand, typiquement quelques distances interatomiques. dans ces conditions on voit que la force  $F_1$  suivant l'axe  $x_1$  est dominée par le premier terme qui correspond à l'interaction avec la marche. La force  $F_2$  suivant la direction parallèle au coin de marche, ne devient importante que quand l'adatome est suffisamment près du décrochement. Elle conserve son signe quand  $x_{01}$  ou  $x_{02}$  change de signe. Ainsi l'effet du décrochement de marche est de toujours pousser l'adatome dans le même sens, suivant la direction parallèle au coin de marche.

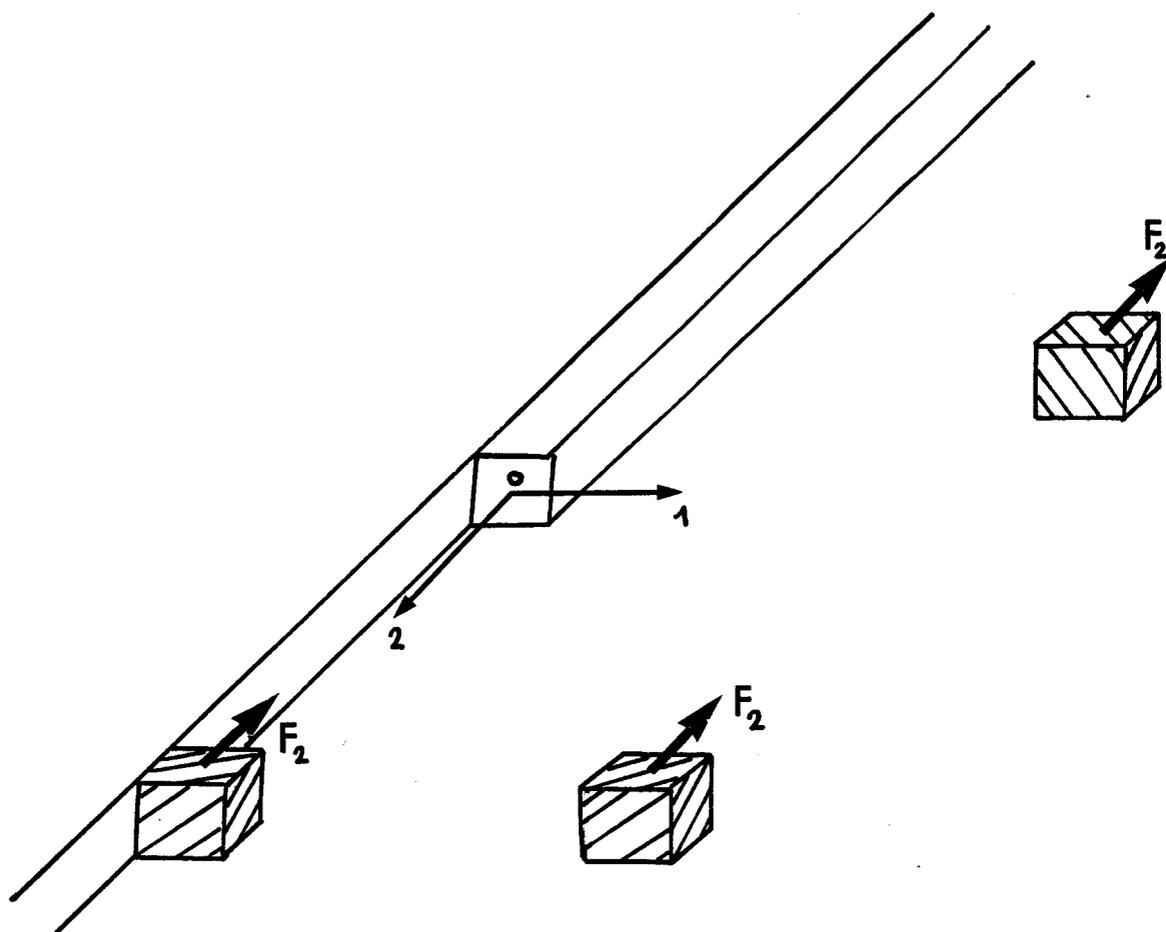


Figure II.7 : Représentation schématique des forces parallèles à la direction de la marche (axe  $\vec{x}_2$ ). Ces forces conservent le même signe quelque soit la position de l'adatome par rapport au décrochement de marche .

Notons que ce résultat reste vrai quand l'adotome est le long de la marche. Il suffit de faire tendre  $x_{01}$  vers zéro dans l'expression (2.24),  $x_{02}$  étant fixé et suffisamment grand. On doit alors supposer qu'il existe une énergie d'interaction finie, de contact, entre l'adotome et le demi-plan supplémentaire, ceci afin de satisfaire les équations (2.22) et (2.23).

Sur la figure II.7 nous représentons cette force  $F_2$  dans le cas où l'adotome subit une attraction vers le décrochement de marche, soit  $C'_3$  négatif, et pour différentes positions de l'adotome. Si  $C'_3$  était positif les forces seraient dans l'autre sens.

## II.5. DISCUSSION

Dans ce paragraphe nous donnons des ordres de grandeur de l'énergie d'interaction d'un défaut avec la marche, en estimant d'abord l'ordre de grandeur des coefficients  $A'_\beta$  caractéristiques de la relaxation statique au voisinage de la marche. Les coefficients  $\mathcal{A}_\alpha$  caractéristiques de la distribution de forces décrivant le défaut ont été calculés par Maradudin et al(36) dans le cas d'un atome de krypton en substitution dans une matrice d'Argon. Les coefficients  $\mathcal{A}_\alpha$ , supposés isotropes dans ce cas, sont de l'ordre de 230mev. Ce sont des ordres de grandeur raisonnables, également donnés par Lau et al dans le cas d'un adotome sur la surface d'un métal(40).

Les coefficients  $A'_\beta$  caractéristiques de la relaxation statique sont obtenus à partir du calcul des forces qui s'exercent sur les atomes près de la surface quand on considère celle-ci dans sa position non relaxée. Ces forces sont contenues dans le terme du premier ordre du développement de l'énergie potentielle du cristal.

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{\ell\alpha} \Phi_\alpha(\ell) u_\alpha(\ell) + \dots \quad (2.25)$$

Dans cette expression  $\Phi_{\alpha}(\ell)$  est la force exercée dans la direction  $\alpha$  sur l'atome  $\ell$ . Dans le cas d'une interaction centrale entre atomes les forces  $\Phi_{\alpha}(\ell)$  sont reliées à la dérivée première du potentiel d'interaction atomique par :

$$\Phi_{\alpha}(\ell) = \sum_{\ell'(\neq\ell)} \Phi_{\alpha}(\ell\ell') \quad (2.26)$$

avec

$$\Phi_{\alpha}(\ell\ell') = x_{\alpha}(\ell\ell') D\phi(r(\ell\ell')) \quad \text{et} \quad D\phi(r) = \frac{1}{r} \phi'(r) \quad (2.27)$$

où  $\ell'$  sont les atomes voisins de l'atome  $\ell$  considéré,  $x_{\alpha}(\ell\ell') = x_{\alpha}(\ell) - x_{\alpha}(\ell')$  est la composante  $\alpha$  du vecteur qui joint l'atome  $\ell'$  à l'atome  $\ell$ .

A titre d'exemple nous calculons ces forces dans le cas d'un cristal cubique à face centrée présentant une marche dont les terrasses sont parallèles au plan (001). Nous supposons que la relaxation est uniquement perpendiculaire à la terrasse (fig.II.3) et ainsi le seul coefficient  $A'_3$  est à calculer.

Nous supposons les interactions atomiques décrites par un potentiel de Lennard-Jones aux seconds voisins.

$$\phi(r) = 4 \epsilon \left[ \left( \frac{\nabla}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\nabla}{r} \right)^6 \right] \quad (2.28)$$

Ce potentiel ne donne pas l'isotropie du cristal dans la limite élastique, cependant nous nous intéressons uniquement dans ce paragraphe au calcul des coefficients  $A'_3$ . Notons que l'équilibre statique du cristal en volume conduit à la condition  $\nabla/a = (17/258)^{1/6}$  où  $a$  est le paramètre cristallin.

La distribution des forces qui agissent sur les atomes est, dans la direction  $z$  :

$$F_z(\ell) = \sum_{\ell'} \Phi_z(\ell\ell') \delta_{\ell\ell'} \quad (2.29)$$

$\delta$  est le symbole de Kronecker

où  $\ell = (\ell_1, \ell_2, \ell_3)$  représente l'atome situé à la position

$$\vec{x}(\ell) = \ell_1 \vec{x}_1 + \ell_2 \vec{x}_2 + \ell_3 \vec{x}_3$$

$F_z$  peut être réécrite en séparant la somme sur les atomes  $\ell'_i$  ( $\ell'_1, \ell'_2$ ) appartenant à un même plan parallèle à la surface de celle des atomes appartenant à des plans différents ( $\ell'_3$ ) et ainsi

$$F_z(\ell) = \sum_{\ell'_i} \delta_{\ell \ell'_i} \sum_{\ell'_3} \phi_z(\ell) \delta_{\ell_3 \ell'_3} \quad (2.30)$$

On peut passer de la distribution discrète des forces  $\phi_z(\ell)$  à une distribution continue en écrivant :

$$F_z(\vec{x}) = \int \delta(\vec{x}_{//} - \vec{x}'_{//}) dx'_1 dx'_2 \int \phi_z(\vec{x}) \delta(x_3 - x'_3) dx'_3 \quad (2.31)$$

Notons que pour une surface infinie les forces  $\phi_z(\vec{x})$  sont indépendantes de la position des atomes d'un même plan, on écrira donc :  $\phi_z(x) = \phi_z(x'_3)$

Nous supposons que la relaxation statique n'affecte que les deux premiers plans parallèles à la surface ( $\ell'_3 = 0$  et  $\ell'_3 = 1$  soit  $x'_3 = 0$  et  $x'_3 = a/2$ ) ainsi les deux seules forces  $\phi_z(x)$  non nulles sont :  $\phi_z(0)$  et  $\phi_z(a/2)$ . De plus la résultante des forces doit être nulle afin que la stabilité de la surface soit conservée; ceci conduit à

$$\phi_z(0) = -\phi_z(a/2) = \phi_z(A)$$

L'expression (2.31) peut donc s'écrire :

$$F_z(\vec{x}) = \phi_z(A) (\delta(x_3 - 0) - \delta(x_3 + a/2)) \int \delta(\vec{x}_{//} - \vec{x}'_{//}) dx'_1 dx'_2 \quad (2.32)$$

et par un développement au premier ordre de la fonction  $\delta$  :

$$F_z(\vec{x}) = -\frac{a}{2} \phi_z(A) \frac{\partial}{\partial z} \delta(x_3) \int \delta(\vec{x}_{//} - \vec{x}'_{//}) dx'_1 dx'_2 \quad (2.33)$$

en comparant l'expression (2.33) à (2.11) on obtient :

$$A'_3 = \frac{a}{2} \phi_z (A) \quad (2.34)$$

avec, dans le cas d'une surface (001) :

$$\phi_z (A) = - 2 \sqrt{2} \phi' \left( a \frac{\sqrt{2}}{2} \right) - \phi' (a) \quad (2.35)$$

Nous sommes maintenant en mesure d'évaluer l'ordre de grandeur de l'énergie d'interaction d'un adatome avec une marche. Ce cas est obtenu, rappelons-le, en prenant  $\alpha = 0$  dans l'expression (2.14).

Nous prenons pour substrat un cristal d'Argon, bien que celui-ci ne vérifie pas la relation d'isotropie

$$C_{12} = C_{11} - 2C_{44}.$$

Cependant nous le supposerons isotrope, ceci afin de comparer nos résultats avec ceux de Maradudin et al(36) concernant l'énergie d'interaction entre deux adatomes du type krypton sur un substrat d'Argon.

Les paramètres  $\xi$  et  $a$  du potentiel de Lennard-Jones pour l'argon sont tirés de la référence (51), soit  $\epsilon = 0.0108\text{eV}$  et  $a = 5.36 \text{ \AA}$ , on obtient alors  $A'_3 = 7\text{meV}$ .

Si on suppose un défaut isotrope juste au dessus de la surface, pour lequel on prend alors  $\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2 = A = 230\text{meV}$  et  $\mathcal{E}_3 = 0$ , et une marche uniquement caractérisée par sa relaxation perpendiculaire  $A'_1 = A'_2 = 0$  et  $A'_3 = A'$ , l'énergie d'interaction du défaut avec la marche est :

$$U_I^S(x_{01}) = \frac{AA'(2C_{44} - C_{11})}{\pi S C_{11}(C_{11} - C_{44})x_{01}} = \frac{-AA'C_{12}}{\pi S C_{11}(C_{11} - C_{44})x_{01}} = - \frac{0,8}{\bar{x}_{01}} \text{ meV}$$

ou  $S = \frac{a^2}{2}$  est la surface occupée par chaque atome d'une surface (001) d'un cristal cubique à face centrée,  $\bar{x}_{01} = x_{01}/r_0$   $r_0$  étant la distance interatomique. Les constantes élastiques sont celles tirées des travaux de Gewurtz et Stoïcheff(52) :  $C_{11} = 2.38$ ,  $C_{12} = 1.56$  et  $C_{44} = 1.12$  ( $\times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ ).

Notons que cette énergie est attractive.

On obtient une énergie du même ordre de grandeur si on prend maintenant un défaut juste en dessous de la surface, pour lequel on peut prendre  $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = A$ .

Bien que notre modèle ne donne pas de relaxations parallèles à la surface, celles-ci existent, notamment le long du coin de la marche (Elles donnent alors un terme en  $x^{-2}$  comme il a été discuté au paragraphe II.4).

Si on prend alors, pour caractériser celles-ci, des coefficients  $A'_1$  et  $A'_2$  du même ordre de grandeur que  $A'_3 = 7 \text{ meV}$ , on obtient dans le cas d'un défaut juste au-dessus de la surface :  $U_I^S(x_{01}) = + \frac{1,2}{x_{01}} \text{ meV}$ . L'énergie d'interaction est cette fois répulsive. Bien que très qualitatif ce résultat montre l'importance des relaxations parallèles dans notre modèle. Ce dernier résultat reste vrai pour un défaut juste en-dessous de la surface.

Ces énergies sont relativement faibles, à titre de comparaison l'énergie d'interaction entre deux adatoms du type krypton sur une surface d'argon est de l'ordre de 20 meV quand ils sont séparés par une distance interatomique (36). La faiblesse de ces énergies vient de la faiblesse du coefficient  $A'_3$  qui correspond à une relaxation statique faible, de l'ordre de 1% pour la surface (001) de l'argon(11).

Dans ce modèle de Lennard-Jones, l'énergie d'interaction du défaut avec la marche est indépendante de la profondeur du puits d'attraction  $\epsilon$ , qui est un facteur multiplicatif contenu à la fois dans les coefficients  $A'_\beta$  et les expressions donnant les constantes élastiques du matériau avec ce type de potentiel.

Pour d'autres matériaux pouvant être décrits par un Lennard-Jones, l'énergie d'interaction d'un défaut avec une marche dépend, d'après notre modèle, essentiellement de la valeur de la relaxation statique subie par la surface.

## CONCLUSION

Nous avons étudié et obtenu quelques nouvelles propriétés dynamiques au voisinage des marches. Dans la première partie de ce travail nous avons étudié la dilatation thermique des surfaces à marches du type (11n) des cristaux cubiques à face centrée, avec application au nickel, ainsi que son influence sur quelques propriétés vibrationnelles (53). Nous avons utilisé un modèle simple de potentiel de forces centrales aux premiers voisins qui permet de nous affranchir de la relaxation statique au voisinage de la marche. Les dépendances thermiques des distances interatomiques viennent de la prise en compte du terme anharmonique du troisième ordre dans le développement de l'énergie potentielle du cristal. Les dilatations thermiques des distances interatomiques ainsi que les nouvelles propriétés vibrationnelles qui en découlent ont été calculées autour d'une température de référence  $T_0 = 300^\circ\text{K}$ . L'ensemble des approximations utilisées fait que nous n'obtenons que des ordres de grandeur de ces dilatations. Nous avons ainsi montré que la dilatation thermique était prépondérante pour l'atome du coin supérieur de la marche et notamment dans la direction perpendiculaire à la terrasse, où elle peut être de 80% supérieure à celle subie par un atome du volume. Cette dernière est cependant faible, de l'ordre de 0.14% de la distance interatomique, pour une variation de température de  $100^\circ\text{K}$  autour de  $T_0$ . Dans ce modèle la relaxation dynamique subie par les atomes de la terrasse est identique à celle subie par les atomes de la surface (001).

Nous avons calculé l'effet des dilatations thermiques sur les déplacements carrés moyens des atomes qui interviennent à travers le facteur de Debye-Waller des expériences de diffraction. Les  $\langle u^2 \rangle$  sont obtenus, à chaque température  $T$ , dans une approximation quasi-harmonique qui consiste à remplacer, dans l'expression haute-température des

$\langle u^2 \rangle$ , les constantes de force harmoniques à  $T_0$  par leurs nouvelles valeurs à la température  $T$ . L'effet prépondérant est également obtenu pour l'atome du coin supérieur de la marche et dans la direction normale à la terrasse. Les écarts calculés à l'harmonicité, ne sont cependant pas suffisants pour expliquer les anomalies observées à haute-température, sur le facteur de Debye-Waller mesuré dans une expérience de diffraction élastique d'atomes neutres sur ce type de surface (expérience de J. Lapujoulade et al. (21) à Saclay sur les surfaces (111) du cuivre). A ces températures des effets plus importants, tels que l'apparition de défauts ou de rugosités, apparaissent. Ceux-ci ne peuvent évidemment pas être expliqués par une simple théorie de perturbation. Les dilatations thermiques au voisinage des marches pourraient éventuellement être détectées à travers la variation, avec la température, de la fréquence des modes de vibration localisés se propageant le long de la marche. Ces modes localisés ont été calculés récemment pour ce type de surface (7), ils pourraient être mis en évidence expérimentalement par diffraction inélastique.

Enfin, nous avons calculé, à partir de ce modèle, la variation avec la température d'un mode localisé de surface dû à l'adsorption d'une monocouche d'atomes légers sur une surface plane, les applications ont été faites pour le système O/Ni (001) sans reconstruction de surface. Les variations calculées, bien que quantitatives, sont de l'ordre de grandeur de la résolution actuelle (quelques meV) de la spectroscopie d'électrons à haute résolution et elles ont été observées récemment pour le système C(2x2)O/Ni (25). Les variations observées, comparées aux variations que nous avons calculées permettent d'estimer l'ordre de grandeur de la constante de force anharmonique qui lie l'adsorbat au substrat et qui constitue un des paramètres de notre calcul.

Dans la deuxième partie de ce travail nous avons étudié

l'interaction élastique d'un défaut anisotrope de surface avec une marche, ainsi que la contribution d'un décrochement de marche à cette énergie. L'interaction élastique d'un adatome avec une marche avait été étudiée précédemment (54), la nouveauté réside dans le fait que nous traitons le cas plus général d'un défaut qui peut être orienté arbitrairement par rapport à la marche (55). Ainsi ce défaut peut représenter une molécule, le modèle inclut également le cas de l'adatome.

Nous avons établi que la loi d'interaction élastique du défaut avec la marche était en  $1/x$  où  $x$  est la distance entre le défaut et le coin de marche, ce qui lui donne son caractère à longue portée et aboutit à l'interprétation suivante : le défaut est attiré vers le coin de marche quand il se trouve sur une terrasse et repoussé de celui-ci quand il se trouve sur l'autre terrasse, en accord avec les observations expérimentales de Métois et al (47). L'énergie d'interaction du défaut anisotrope est également fonction de l'orientation de celui-ci, suivant une loi trigonométrique assez simple. Nous avons montré que l'énergie était minimum quand l'un ou l'autre des axes principaux du défaut était perpendiculaire au coin de marche, l'autre étant parallèle à la terrasse. La détermination de cet axe particulier est uniquement faite à partir de la connaissance de deux paramètres, le rapport des constantes élastiques du milieu que nous supposons isotrope et le rapport des coefficients des forces qui caractérisent la présence de la marche. La simplicité de notre modèle permet de considérer le cas des marches plus réelles. Nous avons considéré la présence d'un décrochement de marche. Celui-ci donne une contribution d'un ordre supérieur à l'énergie d'interaction élastique avec la marche proprement dite. Elle est comparable à la contribution en  $1/x^2$ , qui est obtenue si on tient compte de la relaxation propre au coin de marche. D'autre part le décrochement de marche induit de nouvelles forces, dont

l'une, parallèle à la direction du coin de marche, attire ou repousse l'adatomé toujours dans le même sens suivant cette direction.

Enfin nous avons estimé l'ordre de grandeur de ces énergies en calculant d'abord dans un modèle simple les dipôles élastiques caractéristiques de la relaxation statique subie par la marche. Appliqués au cas d'un atome de krypton près d'une marche sur un cristal d'argon, les calculs donnent des valeurs assez faibles pour l'énergie d'interaction (quelques meV quand ils sont séparés par une distance interatomique). Cette énergie est plus faible que l'énergie d'interaction de deux adatoms de krypton séparés par cette même distance. Dans notre application, ceci vient de la faible relaxation statique subie par la surface choisie, on peut s'attendre à ce que les résultats soient sensiblement plus importants pour d'autres matériaux ou d'autres surfaces présentant une relaxation statique plus importante.

Enfin les résultats numériques montrent l'importance de la prise en compte des relaxations statiques parallèles, qui peuvent notamment inverser le signe de l'énergie d'interaction élastique. Ces relaxations peuvent être importantes le long du coin de marche. La détermination de leurs signes et de leur importance reste un domaine très ouvert.

## ANNEXE A

Système d'équations donnant la relaxation dynamique des surfaces à marche du type (11n) et de la surface (001)

Dans cette annexe nous donnons les équations permettant de calculer les déplacements dynamiques  $d_{\alpha}(\ell)$  pour les surfaces à marches du type (11n) et de la surface plane (001) des cristaux cubiques à face centrée.

On numérote les différents atomes de la marche par l'indice  $\ell$ , avec  $\ell = 1$  pour l'atome du coin supérieur,  $\ell = k$  pour l'atome du coin inférieur et  $\ell = B$  pour un atome du volume. Ces équations sont calculées avec les approximations exposées dans le paragraphe I.2.1 et le modèle de potentiel donné dans le paragraphe I.2.2.

Pour  $\ell = 1$  les équations sont :

$$\begin{aligned}
 & 2r_0 d_X(\ell) - r_0 d_X(\ell+1) - \frac{r_0}{2} d_X(k) - \frac{\sqrt{2}}{2} r_0 d_Z(k) \\
 & = -\epsilon r_0^2 + \frac{1}{2} \{ \langle u_X^2(\ell) \rangle + \langle u_X^2(\ell+1) \rangle \} (-\Gamma_s) - \langle u_Y^2(\ell) \rangle + \langle u_Z^2(\ell) \rangle + \langle u_Y^2(\ell+1) \rangle + \langle u_Z^2(\ell+1) \rangle \\
 & \quad + \langle u_X^2(k) \rangle - \langle u_X^2(B) \rangle \left( \frac{\Gamma_s + 9}{4} \right) + \langle u_Y^2(k) \rangle - \langle u_Y^2(B) \rangle \left( \frac{\Gamma_s + 1}{4} \right) \\
 & \quad + \langle u_Z^2(k) \rangle - \langle u_Z^2(B) \rangle \left( \frac{\Gamma_s - 1}{2} \right) \} \tag{A.1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{\sqrt{2}}{2} r_0 d_X(k) + 2r_0 d_Z(\ell) - r_0 d_Z(k) \\
 & = 2\sqrt{2}\epsilon r_0 + \frac{1}{2} \{ (2\langle u_X^2(\ell) \rangle + \langle u_X^2(k) \rangle + \langle u_X^2(B) \rangle + 2\langle u_Y^2(\ell) \rangle + \langle u_Y^2(k) \rangle + \langle u_Y^2(B) \rangle) \left( \frac{\Gamma_s - 1}{2\sqrt{2}} \right) \right. \\
 & \quad \left. + (2\langle u_Z^2(\ell) \rangle + \langle u_Z^2(k) \rangle + \langle u_Z^2(B) \rangle) \left( \frac{\Gamma_s + 3}{\sqrt{2}} \right) \} \tag{A.2}
 \end{aligned}$$

pour  $1 < \ell < k$

$$\begin{aligned}
 & 3r_o d_X(\ell) - r_o d_X(\ell-1) - r_o d_X(\ell+1) \\
 &= \frac{1}{2} \{ (\langle u_X^2(\ell-1) \rangle - \langle u_X^2(\ell+1) \rangle) (\Gamma_s) + (\langle u_Y^2(\ell-1) \rangle - \langle u_Y^2(\ell+1) \rangle) + \langle u_Z^2(\ell-1) \rangle - \langle u_Z^2(\ell+1) \rangle \}
 \end{aligned} \tag{A.3}$$

$$\begin{aligned}
 & 2r_o d_Z(\ell) \\
 &= 2\sqrt{2}\epsilon r_o + \frac{1}{2} \{ (\langle u_X^2(\ell) \rangle + \langle u_X^2(B) \rangle + \langle u_Y^2(\ell) \rangle + \langle u_Y^2(B) \rangle) \left( \frac{\Gamma_s + 1}{\sqrt{2}} \right) \right. \\
 & \quad \left. + (\langle u_Z^2(\ell) \rangle + \langle u_Z^2(B) \rangle) \left( \frac{\Gamma_s + 6}{\sqrt{2}} \right) \right\}
 \end{aligned} \tag{A.4}$$

pour  $\ell = k$

$$\begin{aligned}
 & \frac{7}{2} r_o d_X(\ell) - r_o d_X(\ell-1) - \frac{r_o}{2} d_X(1) + \frac{\sqrt{2}}{2} d_Z(\ell) - \frac{\sqrt{2}}{2} d_Z(1) \\
 &= -\epsilon r_o + \frac{1}{2} \{ (\langle u_X^2(\ell-1) \rangle - \langle u_X^2(B) \rangle) \Gamma_s + (\langle u_Y^2(\ell-1) \rangle + \langle u_Z^2(\ell-1) \rangle - \langle u_Y^2(B) \rangle - \langle u_Z^2(B) \rangle) \\
 & \quad + (\langle u_X^2(\ell) \rangle + \langle u_X^2(1) \rangle) \left( \frac{-\Gamma_s - 9}{4} \right) + (\langle u_Y^2(\ell) \rangle + \langle u_Y^2(1) \rangle) \left( \frac{-\Gamma_s - 1}{4} \right) \\
 & \quad + (\langle u_Z^2(\ell) \rangle + \langle u_Z^2(1) \rangle) \left( \frac{-\Gamma_s + 1}{2} \right) \} \\
 & - \frac{\sqrt{2}}{2} r_o d_X(1) + \frac{\sqrt{2}}{2} r_o d_X(\ell) - r_o d_Z(1) + 3r_o d_Z(\ell) \\
 &= \sqrt{2}\epsilon r_o + \frac{1}{2} \{ (\langle u_X^2(\ell) \rangle - \langle u_X^2(1) \rangle) + 2\langle u_X^2(B) \rangle + \langle u_Y^2(\ell) \rangle - \langle u_Y^2(1) \rangle + 2\langle u_Y^2(B) \rangle) \left( \frac{\Gamma_s + 1}{2\sqrt{2}} \right) \\
 & \quad + (\langle u_Z^2(\ell) \rangle - \langle u_Z^2(1) \rangle) + 2\langle u_Z^2(B) \rangle) \left( \frac{\Gamma_s + 3}{\sqrt{2}} \right) \}
 \end{aligned} \tag{A.5}$$

Is est le paramètre anharmonique défini au paragraphe I.2.2,  $r_o$  est la distance entre premiers voisins dans leurs positions d'équilibre statique dans un cristal infini.

Pour les surfaces à marches du type  $(11n)$  avec  $n > 5$ , ces équations doivent être écrites pour les  $\left(\frac{n+1}{2}\right)$  atomes de la marche.

Pour la surface  $(113)$  qui n'a que deux atomes ( $\ell=1$  et  $\ell=k$ ) sur sa terrasse, seules les équations A.1, A.2, A.5 et A.6 doivent être écrites.

La dilatation thermique au voisinage de la surface plane  $(001)$  est obtenue à partir de l'équation A.4.

Dans un modèle de forces centrales entre premiers voisins, les éléments  $(\ell = \ell')$  de la matrice dynamique  $D_{\ell\alpha, \ell'\beta}$  permet-

tant le calcul des  $\langle u^2 \rangle$  (éqs (14) et (23)) sont :

Pour l'atome du coin supérieur ( $\ell=1$ )

$$[D]_{1\alpha, 1\beta} = \frac{1}{M_s} \begin{bmatrix} 2\phi_s''(r_o) & 0 & 0 \\ 0 & 3\phi_s''(r_o) & 0 \\ 0 & 0 & 2\phi_s''(r_o) \end{bmatrix}_{XYZ}$$

Pour l'atome de la terrasse (équivalent à un atome de la surface (001)).

$$[D]_{\ell\alpha, \ell\beta} = \frac{1}{M_s} \begin{bmatrix} 3\phi_s''(r_o) & 0 & 0 \\ 0 & 3\phi_s''(r_o) & 0 \\ 0 & 0 & 2\phi_s''(r_o) \end{bmatrix}_{XYZ}$$

Pour un atome du coin inférieur ( $\ell=k$ )

$$[D]_{k\alpha, k\beta} = \frac{1}{M_s} \begin{bmatrix} \frac{7}{2}\phi_s''(r_o) & 0 & \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_s''(r_o) \\ 0 & \frac{7}{2}\phi_s''(r_o) & 0 \\ \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_s''(r_o) & 0 & 3\phi_s''(r_o) \end{bmatrix}_{XYZ}$$

Pour un atome du volume ( $\ell=B$ )

$$[D]_{B\alpha, B\beta} = \frac{1}{M_s} \begin{bmatrix} 4\phi_s''(r_o) & 0 & 0 \\ 0 & 4\phi_s''(r_o) & 0 \\ 0 & 0 & 4\phi_s''(r_o) \end{bmatrix}_{XYZ}$$

Dans ces expressions  $M_s$  représente la masse d'un atome du substrat (indice s) et  $\phi''(r_o)$  est la dérivée seconde du potentiel d'interaction atomique entre premiers voisins. Ces éléments de la matrice dynamique sont calculés à partir de ces expressions (1.15) et (1.26).

## ANNEXE B

Equation donnant la relaxation dynamique d'une monocouche adsorbée

Ici nous donnons l'équation permettant le calcul du déplacement dynamique  $d_z(0)$  entre la monocouche adsorbée et le premier plan du substrat. Un atome de la monocouche adsorbée est repéré par l'indice 0, un atome du premier plan du substrat par l'indice 1. Les autres paramètres sont définis au paragraphe I.3.3.

L'expression de  $d_z(0)$  est alors :

$$\frac{d_z(0)}{b_o/2} = 4\varepsilon \frac{r_o'^2}{b_o^2} + \frac{1}{2} \{ ((\langle u_x^2(0) \rangle + \langle u_x^2(1) \rangle) \left( \frac{a^2}{b_o^2} \right) + (\langle u_z^2(0) \rangle + \langle u_z^2(1) \rangle)) \left( \frac{\Gamma_{AS}^{-3}}{r_o'^2} \right) \right. \\ \left. + \frac{8}{b_o^2} (\langle u_x^2(0) \rangle + \langle u_x^2(1) \rangle) + \frac{12}{b_o^2} (\langle u_z^2(0) \rangle + \langle u_z^2(1) \rangle) \right\}$$

où

$$\langle u_x^2(0) \rangle = \frac{\hbar}{2M_A} \sqrt{d_{ox,ox}} \coth\left(\frac{\hbar\sqrt{d_{ox,ox}}}{2k_B T}\right) \text{ and } d_{ox,ox} = \frac{1}{M_A} \left(2\gamma_A + \frac{a^2}{2r_o'^2} \gamma_{AS}\right) \phi_s''(r_o)$$

$$\langle u_z^2(0) \rangle = \frac{\hbar}{2M_A} \sqrt{d_{oz,oz}} \coth\left(\frac{\hbar\sqrt{d_{oz,oz}}}{2k_B T}\right) \text{ and } d_{oz,oz} = \frac{1}{M_A} \left(\frac{b_o^2}{r_o'^2} \gamma_{AS}\right) \phi_s''(r_o)$$

$$\langle u_x^2(1) \rangle = \frac{\hbar}{2M_s} \sqrt{d_{lx,lx}} \coth\left(\frac{\hbar\sqrt{d_{lx,lx}}}{2k_B T}\right) \text{ and } d_{lx,lx} = \frac{1}{M_s} \left(\frac{a^2}{2r_o'^2} \gamma_{AS} + 3\right) \phi_s''(r_o)$$

$$\langle u_z^2(1) \rangle = \frac{\hbar}{2M_x} \sqrt{d_{lz,lz}} \coth\left(\frac{\hbar\sqrt{d_{lz,lz}}}{2k_B T}\right) \text{ and } d_{lz,lz} = \frac{1}{M_s} \left(\frac{b_o^2}{r_o'^2} \gamma_{AS} + 2\right) \phi_s''(r_o)$$

## ANNEXE C

Éléments de la fonction de Green pour un milieu élastique isotrope semi-infini

Les éléments de la fonction de Green  $D_{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{x}')$  que nous utilisons (éq.2.2) sont obtenues à partir des expressions dérivées par Mindlin pour le calcul du déplacement d'un point  $\vec{x}(x, y, z)$  d'un milieu élastique dû à une force  $F(\vec{x})$  appliquée en un point  $\vec{x}'(x', y', z')$ .

Le milieu élastique isotrope remplit le demi-espace  $z > 0$ , l'axe  $z$  étant dirigé vers l'intérieur.

On note  $R_1 = ((x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2)^{\frac{1}{2}}$  la distance entre les points  $\vec{x}$  et  $\vec{x}'$ ,  $R_2 = ((x-x')^2 + (y-y')^2 + (z+z')^2)^{\frac{1}{2}}$  la distance du point  $\vec{x}$  au point image du point  $\vec{x}'$  à travers la surface  $z = 0$

Avec ces notations les éléments de la fonction de Green s'écrivent

$$D_{xx}(\vec{x}, \vec{x}') = \frac{1}{16\pi G(1-\mu)} \left[ \frac{(3-4\mu)}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{(x-x')^2}{R_2^3} + \frac{(3-4\mu)(x-x')^2}{R_2^3} \right. \quad (C.1)$$

$$\left. + \frac{2zz'}{R_2^3} \left[ 1 - \frac{3(x-x')^2}{R_2^2} \right] + \frac{4(1-\mu)(1-2\mu)}{R_2 + z + z'} \left[ 1 - \frac{(x-x')^2}{R_2(R_2+z+z')} \right] \right]$$

$$D_{yx}(\vec{x}, \vec{x}') = \frac{(x-x')(y-y')}{16\pi G(1-\mu)} \left[ \frac{1}{R_1^3} + \frac{(3-4\mu)}{R_2^3} - \frac{6zz'}{R_2^5} - \frac{4(1-\mu)(1-2\mu)}{R_2(R_2+z+z')^2} \right] \quad (C.2)$$

$$D_{zx}(\vec{x}, \vec{x}') = \frac{(x-x')}{16\pi G(1-\mu)} \left[ \frac{(z-z')}{R_1^3} + \frac{(3-4\mu)(z-z')}{R_2^3} - \frac{6zz'(z+z')}{R_2^5} + \frac{4(1-\mu)(1-2\mu)}{R_2(R_2+z+z')} \right] \quad (C.3)$$

$$D_{xy}(\vec{x}, \vec{x}') = D_{yx}(\vec{x}, \vec{x}') \quad (C.4)$$

$$D_{yy}(\vec{x}, \vec{x}') \text{ équivaleute à } D_{xx}(\vec{x}, \vec{x}') \quad (C.5)$$

en transformant dans cette dernière expression les  $(x-x')$  en  $(y-y')$

$$D_{zy}(\vec{x}, \vec{x}') \text{ équivaleute à } D_{zx}(\vec{x}, \vec{x}') \quad (C.6)$$

par la même transformation

$$D_{xz}(x, x') = \frac{1}{16\pi G(1-\mu)} \left[ \frac{(z-z')}{R_1^3} + \frac{(3-4\mu)(z-z')}{R_2^3} - \frac{4(1-\mu)(1-2\mu)}{R_2(R_2+z+z')} + \frac{6zz'(z+z')}{R_2^5} \right] \quad (C.7)$$

$$D_{yz}(x, x') = D_{xz}(x, x') \quad (C.8)$$

$$D_{zz}(x, x') = \frac{1}{16\pi G(1-\mu)} \left[ \frac{(3-4\mu)}{R_1} + \frac{8(1-\mu)^2(3-4\mu)}{R_2} + \frac{(z-z')^2}{R_1^3} \right. \\ \left. + \frac{(3-4\mu)(z+z')^2 - 2zz'}{R_2^3} + \frac{6zz'(z+z')^2}{R_2^5} \right] \quad (C.9)$$

La déduction des éléments (C.4) (C.5) (C.6) et (C.8) vient de la propriété d'isotropie du milieu élastique.

Dans ces expressions  $\mu$  et  $G$  sont respectivement, le coefficient de poisson et le module de rigidité, qui sont reliés aux constantes élastiques du milieu élastique par :

$$\mu = \frac{C_{11} - 2C_{44}}{2(C_{11} - C_{44})} \quad G = C_{44}$$

## BIBLIOGRAPHIE

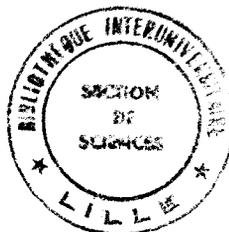
- (1) Voir par exemple : B.Lang, R.W. Joyner and G.A. Somorjai  
surface Sci 30 (1972) 454.  
et G.A. Somorjai, Surface Sci. 89 (1979) 496
- (2) Voir par exemple une revue récente par G. Ehrlich  
proceedings of the 9<sup>th</sup> IVC and 5<sup>th</sup> ICSS. Madrid Sept.83
- (3) L. Dobrzynski, Thèse d'Etat. Annales de physique 4 (1969) 637
- (4) P. Masri, G. Allan and L. Dobrzynski, J. Physique 33 (1972) 85  
B. Djafari-Rouhani, L. Dobrzynski and G.Allan Surface Sci 55  
(1976) 663.
- (5) J. Friedel, Ann. Physique 1 (1976) 257
- (6) G. Allan, Surface Sci 85 (1979) 37
- (7) G. Armand and P. Masri, Surface Sci. 130 (1983) 89
- (8) H. Ibach and D. Bruschmann, Phys.Rev.Letters 41 (1978) 958
- (9) M. Sotto, A.L'Hoir, A.V. Drigo, J.L. Domange, C. Cohen and  
J.C. BOULLIARD. Extended abstracts JVC-ICSS Madrid Sept.83
- (10) L. Dobrzynski and A.A. Maradudin, Phys.Rev. B7 (1973) 1207
- (11) B. Djafari-Rouhani and L. Dobrzynski. J.Physique C4 (1977) 126
- (12) B.K. Agrawal, B. Djafari-Rouhani and L. Dobrzynski, Phys.  
Rev. B 19 (1979) 2381
- (13) B.C. Clark, R. Herman and R.F. Wallis : Phys. Rev. 139 (1965)  
A.860
- (14) P. Wynblatt and N.A. Gjostein, Surface Sci. 22 (1970) 125
- (15) D.J. Cheng, R.F. Wallis and L. Dobrzynski, Surface Sci.  
43 (1974) 400
- (16) M.W. Finnis and V. Heine, J. Phys. F. (Metal Phys.) 4 (1974)  
L 37
- (17) G.Allan and M. Lannoo, Surface Sci 40 (1973) 375.
- (18) S.K.S. Ma, F.W. de Wette and G.P. Alldredge, Surface Sci  
78 (1978) 598
- (19) American Institute of Physics Handbook, 3<sup>rd</sup> ed. D.E. Gray  
(M<sup>C</sup> Graw-Hill, New York 1972)
- (20) B.T.M. Willis, Acta Cryst. A 25 (1969) 277  
Le coefficient B a été calculé par J. Lapujoulade et al  
(référence (21)) pour un atome de volume du Nickel, ils  
donnent  $B = 1,999 \cdot 10^{-4}$ )

- (21) J. Lapujoulade, J. Perreau and A. Kara, Surface Sci 129 (1983) 59.
- (22) S. Andersson, Solid State Commun. 20 (1976) 229
- (23) G. Armand and Y. Lejay, Solid State Commun. 24 (1977) 321
- (24) J.E. Demuth, D.W. Jepsen and P.M. Marcus, Phys.Rev. Letters 31 (1973) 540
- (25) J. Andersson, P.A. Karlsson and M. Persson, Phys. Rev. Letters 51 (1983) 2378
- (26) T.B. Grimley, Proc. Phys. Soc. (London) 90 (1967) 751
- (27) T.B. Grimley, J. Am. Chem. Soc. (London) 90 (1968) 3016
- (28) T.L. Einstein and J.R. Shrieffer, Phys. Rev. B.7 (1973) 3629
- (29) W. Kohn and K.H. Lau, Solid State commun 18 (1976) 553
- (30) M. Shick and C.E. Campbell, Phys. Rev. A.2 (1970) 1591
- (31) S.L. Cunningham, L. Dobrzynski, and A.A. Maradudin, Phys. Rev. B7 (1973) 4643
- (32) S.L. Cunningham, A.A. maradudin and L. Dobrzynski, Vide 28 (1973) 171.
- (33) Voir par exemple une revue par J.D. Eshelby, Solid State Physics, vol. 3, eds. F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York 1956) p.108
- (34) D.J. Bacon, Phys. Status Solidi (b) 50 (1972) 607
- (35) B. Michel, Phys. Status Solidi (b) 81 (1977) k 87
- (36) A.A. Maradudin and R.F. Wallis, Surface Sci, 91 (1980) 423
- (37) R.F. Wallis, A.A. Maradudin, L. Dobrzynski, and B. Djafari-Rouhani, Le Vide, les couches minces 201 (Suppl.Vol.1)(1980) 50
- (38) B. Djafari-Rouhani, L. Dobrzynski, A.A. Maradudin and R.F. Wallis, Surface Sci. 91 (1980) 618
- (39) B. Michel, Phys. Status Solidi (b) 89 (1978) K 179
- (40) K.H. Lau and W. Kohn, Surface Sci, 65 (1977) 607
- (41) A.M. Stoneham, Solid State commun. 24 (1977) 425
- (42) K.H. Lau, Solid State commun 34 (1980) 347
- (43) J. Lopez and G. Allan, Surface Sci 103 (1981) 456
- (44) B. Djafari-Rouhani, L. Dobrzynski, V.R. Velasco and F. Garcia-Moliner, Surface Sci. 110 (1980) 129.
- (45) O. Hardouin-Duparc and B. Djafari-Rouhani, surface Sci 121 (1982) 421

- (46) B. Djafari-Rouhani and L. Dobrzynski, Solid State commun 41 (1982)131

Dans ce papier le calcul de l'énergie a été fait en omettant, dans les fonctions de Green  $D_{\alpha\beta}(x,x')$  (eq.2.5) la contribution du volume  $D_{\alpha\beta}^{\infty}(x,x')$  ; donc en ne conservant que la partie due à la présence de la surface  $D_{\alpha\beta}^S(x,x')=D_{\alpha\beta}(x,x') - D_{\alpha\beta}^{\infty}(x,x')$ . L'énergie complète serait l'expression donnée par l'expression 2.14 quand  $\alpha=0$

- (47) J.J. Metois, J.C. Heyraud and R.Kern, Surf. Sci. 78 (1978) 191  
 (48) R.D. Mindlin, J. Appl. Phys. 7 (1936) 195.  
 Voir également L.D. Landau et E.M. Lifshitz  
 Theory of elasticity (Perfamon Press 1959) p.26  
 (49) A.A. Maradudin and D.L. Mills, Ann. Phys. (N.Y.) 100 (1976) 262  
 (50) G. Liebfried and N. Breuer, Point defect in Metals, Vol. 1 (Springer, Berlin 1978, p.145).  
 (51) B.E.F. Fender and G.H. Halsey, Jr, J. Chem.Phys. 36 (1962)1881  
 (52) S. Gewurtz and B.P. Stoicheff, Phys.Rev. B 10 (1974) 3487  
 (53) D. Desruelles and B. Djafari-Rouhani, Surf. Sci.134 (1983) 449  
 (54) L. Dobrzynski, B. Djafari-Rouhani and D. Desruelles, 8<sup>th</sup> International seminar on surface physics, Karpacz 15-19 may 1984.  
 (55) D. Desruelles, O. Hardouin, Duparc, B. Djafari-Rouhani and L. Dobrzynski, Proc. 5<sup>th</sup> Int.Conf. on Solid Surfaces Sept.83, Madrid, Extended Abstracts, p.19, and Proc. of Ecos 6, Avril 1984, York, à paraître.



## RESUME

Deux problèmes concernant les surfaces avec marches sont étudiés.

Le premier problème est une étude de la dilatation thermique au voisinage des surfaces planes et à marches du type (11n) des cristaux cubiques à face centrée, avec son influence sur quelques propriétés vibrationnelles de surface. Nous montrons que la dilatation thermique dépend de la position des atomes sur la marche et est prépondérante pour l'atome du coin supérieur. A partir du calcul des nouvelles constantes de force atomiques, à chaque température, nous calculons les nouvelles propriétés vibrationnelles. L'application est faite pour un cristal de nickel. Nous calculons les corrections, dues à la dilatation thermique, sur les déplacements carrés moyens des atomes. La variation avec la température d'un mode optique dû à une couche adsorbée est également calculée.

Le second problème étudié est l'énergie d'interaction d'un défaut avec une marche sur la surface d'un milieu élastique isotrope. Le modèle qui représente le défaut peut décrire le cas d'une molécule, ou d'un adatome. L'énergie d'interaction est inversement proportionnelle à la distance entre le défaut et la marche, elle suit également une loi trigonométrique assez simple qui décrit l'orientation du défaut par rapport à la marche. La contribution d'un décrochement de marche est également calculée. Dans le cas d'un adatome, des ordres de grandeur de cette énergie sont donnés.

MOTS CLEFS : - Surface à marches  
- Dilatation thermique  
- Propriétés vibrationnelles  
- Interaction élastique  
- Molécule  
- Décrochement de marche