

50376  
1985  
63

50376  
1985  
63

N° d'ordre 9

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

par

ABDELKADER KARA



CONTRIBUTION A L'ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE  
DE LA DIFFUSION ELASTIQUE D'ATOMES NEUTRES  
PAR DES SURFACES PERIODIQUES ET DES SURFACES  
AVEC DES DEFAUTS ISOLES

Soutenu le 25 juin 1985, devant la Commission d'Examen

MM. R. FOURET	Président
B. DJAFARI ROUHANI J.R. MANSON	Rapporteurs
G. ARMAND G. COMSA	Examineurs

## ABSTRACT

From the experimental study of low energy (21 meV-240 meV) helium atoms scattered by Copper surfaces, a good interaction potential is deduced. Using a proportionality relationship between potential and electronic density, the surface electronic density is obtained. Performing a sum of free atom electronic density over the crystal atoms (pairwise summation) this surface electronic density is qualitatively recovered. The diffracted intensities measured in function of the crystal temperature are lower than those calculated taking into account the inelastic scattering. One show that this effect can be due to the creation of surface defects like adatoms, advacancies, kinks .

A theory of the neutral atoms scattering by surfaces with isolated defects is developed. The exact solution is written as an expansion in perturbation serie where the 0<sup>th</sup> order term is the exact solution of scattering by the clean surface or by the potential averaged over defects distribution. The higher order terms described multiple scattering on defects, coupled to multiple scattering by the periodic potential. The potential used is obtained by summation of electronic densities. With random distribution of defects, the defect cross section values, calculated up to second order, are in good agreement with experimental data for vacancies on Cu(100) and Cu(110) faces and for hydrogen atoms adsorbed on Cu(110) ( $30 \text{ \AA} - 160 \text{ \AA}^2$ ). Those calculated for adatoms of Copper on Cu(100) and Cu(110) are very much higher ( $10^4 \text{ \AA}^2$ ), suggesting that the defect potential choosen is unrealistic as it does not take into account the spatial redistribution of electronic density around the adatom .

### Key words

- neutral atoms scattering by surfaces.
- atom-surface interaction potential.
- adsorbate scattering cross section.
- surface electronic density.

*Je tiens, en premier lieu, à remercier Monsieur G. ARMAND dont les qualités scientifiques et humaines ont contribué à mon initiation aux approches théoriques, au bon déroulement et à l'aboutissement de ce travail.*

*Je remercie Monsieur R. FOURET, Professeur à la Faculté de Lille, qui a accepté de diriger ce travail et de présider le jury de soutenance.*

*Monsieur J. R. MANSON, Professeur à l'Université de Clemson (Etats Unis), et Monsieur B. DJAFARI ROUHANI, Professeur à l'Université de Mulhouse, et rapporteurs de ce travail, trouveront ici ma reconnaissance pour les discussions enrichissantes que nous avons eues. Je remercie également le Professeur G. COMSA, Co-directeur de l'institut d'étude des surfaces et de physique du vide, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et de faire partie du jury de cette thèse.*

*Ma gratitude va à Messieurs C. MANUS et J. LAPUJOLADE qui m'ont accueilli dans le service de la Physique des Atomes et des Surfaces du Centre d'Etudes nucléaires de Saclay.*

*Je remercie également D. GORSE et B. SALANON pour l'ambiance, à la fois sympathique et stimulante, dans laquelle nous avons travaillé, ainsi que Y. LEJAY, E. MAUREL et M. LEFORT pour la précieuse assistance technique.*

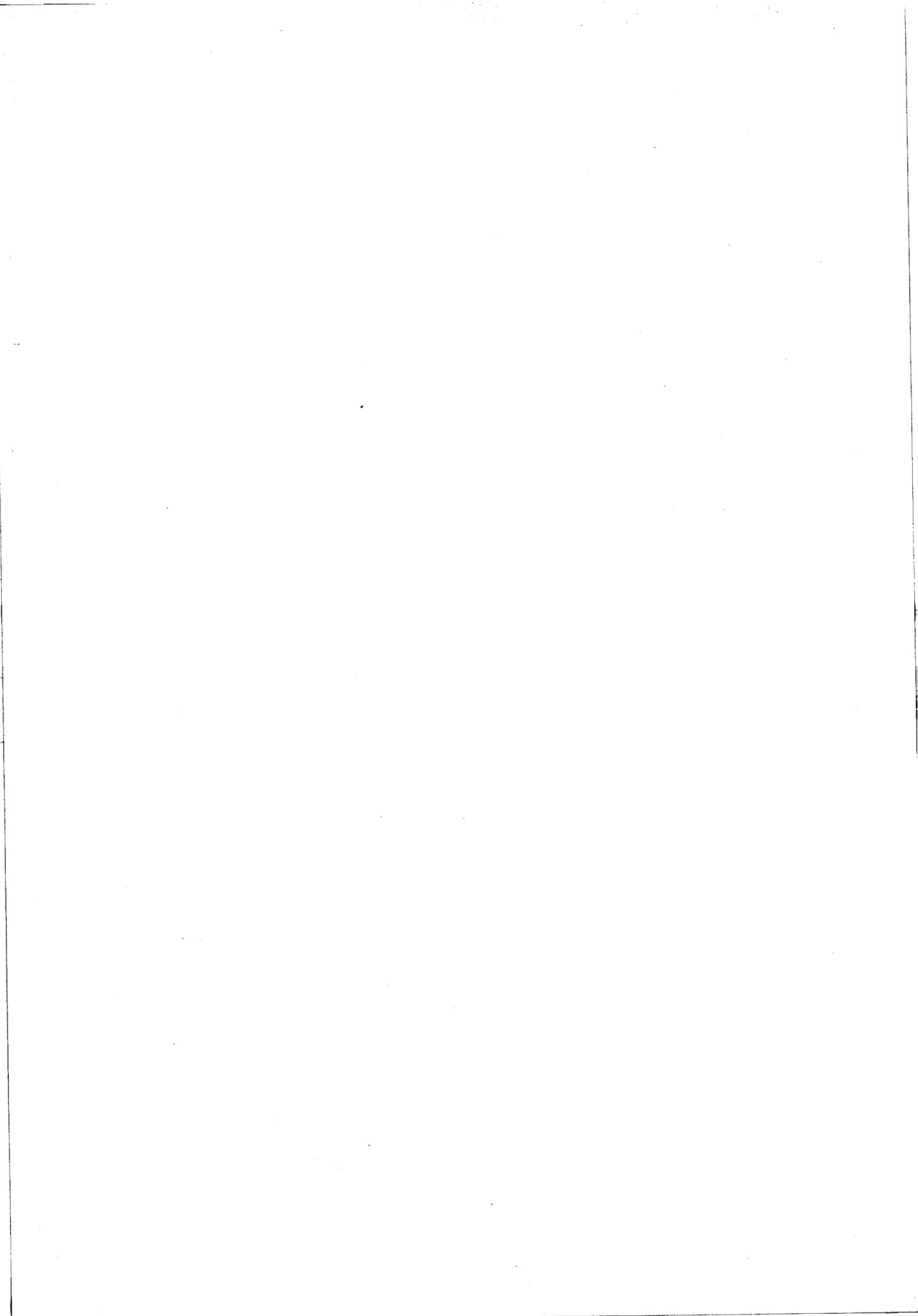
## SOMMAIRE

- INTRODUCTION	1
PARTIE A : Contribution à l'étude expérimentale de la diffraction d'atomes d'Hélium par des surfaces périodiques du Cuivre.	7
I) DISPOSITIF ET RESULTATS EXPERIMENTAUX	9
I.1) Dispositif expérimental	11
I.2) Résultats expérimentaux	12
I.3) Conclusion	16
II) ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	17
II.1) Théorie générale de la diffusion	19
II.2) Potentiel d'interaction	22
II.3) Relation entre la densité électronique d'une surface et son potentiel d'interaction avec l'Hélium.	24
II.4) Etude de l'atténuation thermique de la diffusion élastique	27
4.1) Introduction	27
4.2) Modèle théorique et comparaison avec les résultats expéri- mentaux	28
4.3) Comportement à moyennes et hautes températures	33
FIGURES (1 à 15)	36-50

PARTIE B : ETUDE THEORIQUE DE LA DIFFUSION D'ATOMES NEUTRES PAR DES SURFACES AVEC DES DEFAUTS ISOLES.	53
I) THEORIE GENERALE	55
I.1) Formalisme	57
I.2) Eléments de matrice $Z^{(i)}$	61
I.3) Coefficient de réflexion	64
I.4) Résonance avec les états liés.	68
II) DIFFUSION PAR DES DEFAUTS DE MEME TYPE ET DISPOSES SUR SITES	69
II.1) Perturbation à partir du réseau sans défauts	71
II.2) Perturbation à partir du réseau moyen	80
III) DISTRIBUTION ALEATOIRE DE DEFAUTS. FACTEUR DE STRUCTURE.	87
IV) CHOIX DU POTENTIEL PERIODIQUE ET DU POTENTIEL PERTURBATIF	97
IV.1) Potentiel d'interaction atome-surface sans défauts	99
IV.2) Potentiel perturbatif	102
IV.3) Potentiel perturbatif moyen	104
V) RESULTATS ET DISCUSSION	107
V.1) Résultats expérimentaux disponibles	109
V.2) lacunes et adatoms de Cuivre sur Cu (100)	110
V.3) Lacunes, adatoms du Cuivre et adatoms d'Hydrogène sur Cu (110)	113
V.4) Discussion	119

CONCLUSION	135
Annexe A : Normalisation et projecteur	.143
Annexe B : Coefficient de réflexion différentiel	147
Annexe C : Méthode de Markoff	151
Annexe D : Fonctions propres du potentiel de Morse.	157

**I N T R O D U C T I O N**



L'une des méthodes utilisées pour étudier les surfaces est la diffusion d'atomes neutres. Depuis la fin des années soixante l'on a assisté à la naissance d'un nombre croissant d'études expérimentales [ 1 ] et d'approches théoriques de cette diffusion par des surfaces périodiques. On a pu définir ainsi un potentiel d'interaction réaliste entre l'atome incident et ces surfaces. L'une de ces expériences est celle de J. Lapujolade et col [ 2 ] qui ont étudié essentiellement la diffraction de l'Hélium par des surfaces du Cuivre et plus récemment des surfaces de Tungstène.

Au titre d'une contribution à l'étude des surfaces périodiques du Cuivre, nous présentons dans une première partie (A) :

- la détermination du potentiel d'interaction qui sera reliée à la densité électronique en surface et ainsi à la structure de cette surface,
- le comportement de la diffusion en fonction de la température ; pour interpréter les résultats obtenus, nous suggérons que des défauts apparaissent sur ces surfaces lorsque la température est suffisamment élevée.

Du point de vue théorique, le formalisme de la matrice T, utilisant un potentiel réaliste périodique, a permis de bien analyser cette diffusion élastique.

Quant aux surfaces avec des défauts (adatoms, adlacunes...), quelques approches théoriques, utilisant un potentiel approximatif pour l'interaction entre l'atome incident et la surface, ont été conduites [ 3 ] et ont donné quelques accords plus ou moins satisfaisants avec certains résultats expérimentaux disponibles. Nous nous proposons de construire un modèle théorique pour tenter de résoudre ce problème (partie B) en utilisant le formalisme de la matrice T. Nous supposons

que la solution exacte de la diffusion élastique par le substrat (surface périodique) est connue et nous calculons l'influence des défauts sous forme d'une série de perturbation.

Les potentiels utilisés, pour le substrat et les défauts, sont déduits de leur densité électronique. La distribution de ces défauts est prise aléatoire.

Finalement, à l'aide de ces données, nous calculons numériquement la variation de l'intensité dans le faisceau spéculaire en fonction du taux de couverture en défauts et nous en déduisons la section efficace du défaut dans les cas suivants :

- atome de Cuivre sur les faces (100) et (110) du Cuivre,
- lacunes sur les faces (100) et (110) du Cuivre,
- atome d'Hydrogène sur la face (110) du Cuivre.

BIBLIOGRAPHIE (Introduction)

[1] G. BOATO and P. CANTINI, Advances in Electronics and Electron Physics  
Vol. B 27(1983)95.

K. H. RIEDER, Phys. Rev. B 27(1983)7799.

[2] - M. Papanicolau, thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Orsay (1979)

- J. Perreau, thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Orsay (1982)

- B. Salamon, thèse d'Etat, Orsay (1985)

- J. Lapujoulade, Y. Lejay and Papanicolaou, Surf. Sci. 90  
(1979) 133.

- J. Perreau and J. Lapujoulade, Surf. Sci. (119) (1982) 338.

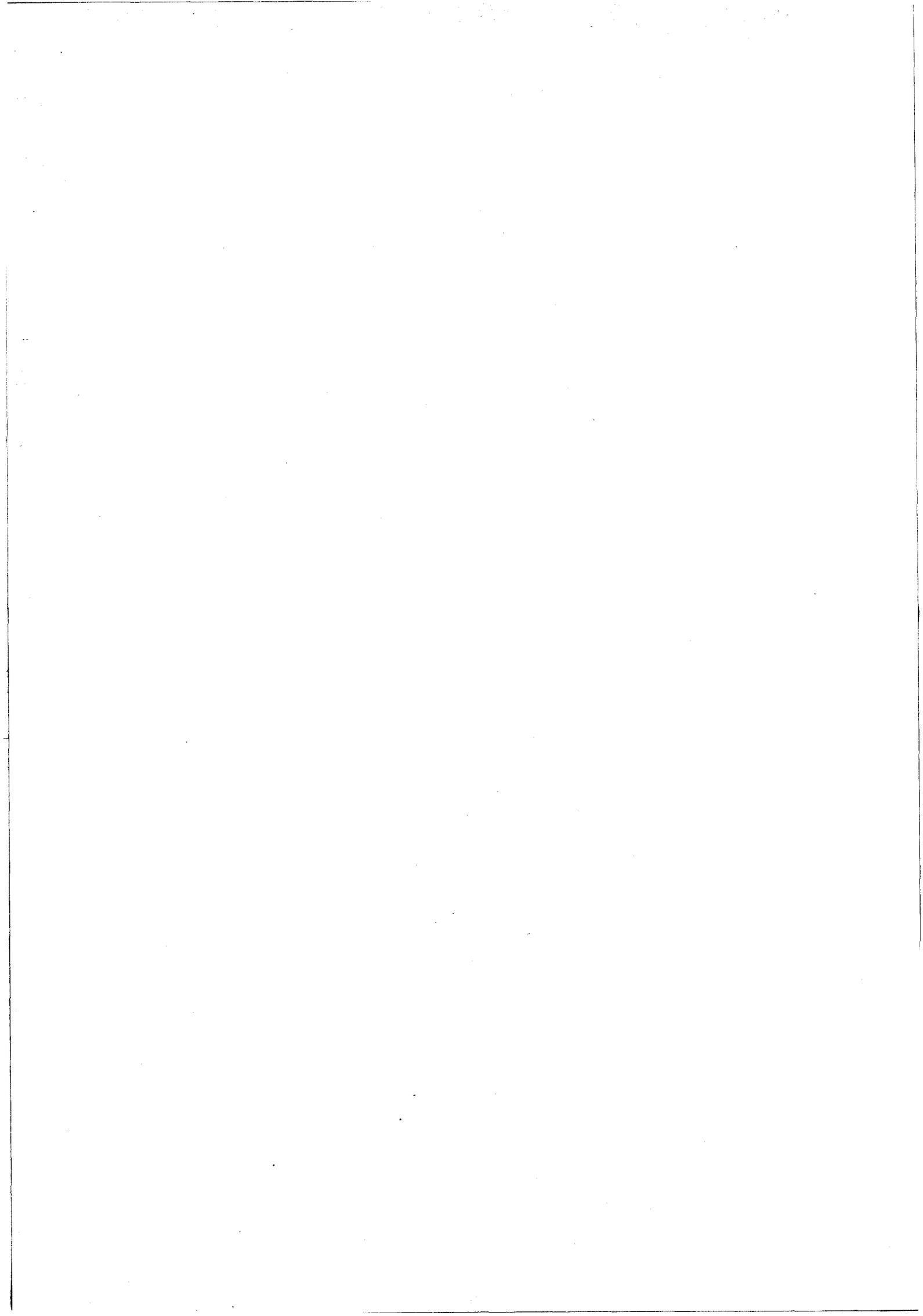
- B. Salanon, G. Armand, J. Perreau and J. Lapujoulade Surf.  
Sci. 127 (1983) 135.

- J. Lapujoulade, J. Perreau and A. Kara Surf. Sci. 129 (1983)  
59.

- D. Gorse, B. Salanon, F. Fabre, A. Kara, J. Perreau, G. Armand  
and A. Lapujoulade, Surf. Sci. 147 (1984) 611.

[ 3 ] - A.G. Levi, R. Spzdacini and G.E. Tommei, Surf. Sci. 108 (1981)

- H. Jonsson and H. Weare, Phys. Rev. B 30 (1984) 2241. 181.

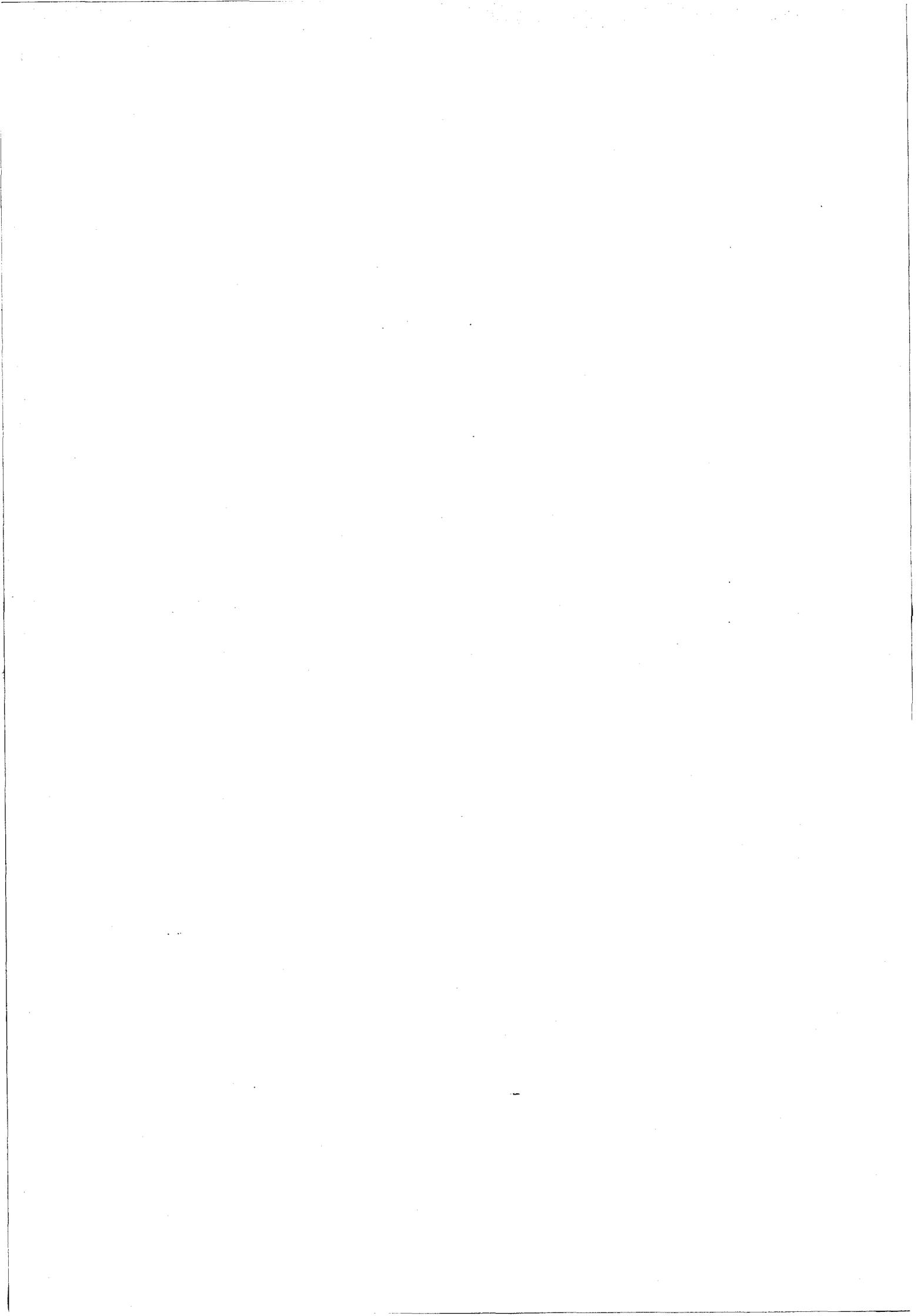


PARTIE A

CONTRIBUTION A L'ETUDE EXPERIMENTALE

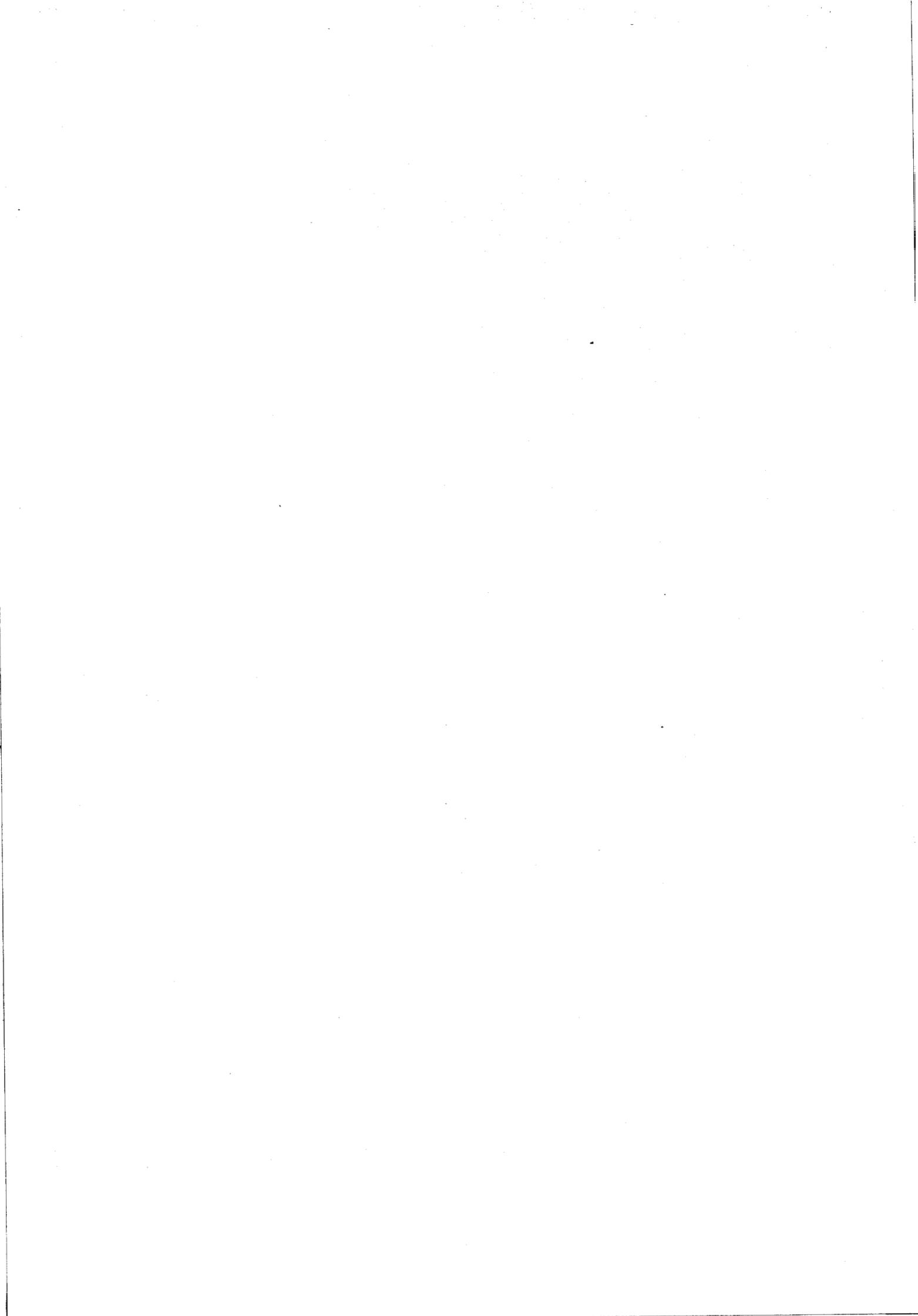
DE LA DIFFRACTION D'ATOMES D'HELIUM

PAR DES SURFACES PERIODIQUES DU CUIVRE



**CHAPITRE I**

**DISPOSITIF ET RESULTATS EXPERIMENTAUX**



### I.1) - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

L'étude expérimentale de la diffusion d'atomes neutres par des surfaces nécessite un appareillage à la pointe de la technologie de l'ultravide. La figure (1) représente le schéma de principe du dispositif expérimental.

Ce dispositif comprend trois grandes parties, à savoir :

- i) Une chambre principale d'expérience de forme cylindrique (diamètre 1m20), réalisée en acier inoxydable et contenant :
  - Un porte échantillon permettant, par rotation de l'échantillon, de faire varier l'angle d'incidence et l'angle azimuthal angles repérés par rapport à la direction fixe du faisceau incident.
  - Un détecteur à stagnation pouvant se déplacer dans un quart d'une sphère et permettant de mesurer les intensités diffusées dans et hors du plan d'incidence. La sensibilité de ce détecteur est telle que l'on peut observer un signal réfléchi  $I_r$  dont la rapport avec le signal incident  $I_0$  peut aller jusqu'à  $10^{-4}$ .
  - Un canon à ions utilisé pour nettoyer la surface de l'échantillon par bombardement.
  - Un canon à électrons permettant de chauffer le cristal ; l'incertitude sur la température mesurée de l'échantillon est de quelques degrés Kelvin.
  - Un système de refroidissement, de l'échantillon, à l'azote liquide (70 K).
  - Un spectromètre Auger permettant de vérifier (à tout instant) la composition de la surface en éléments chimiques étrangers.
- ii) Un système de pompage capable de maintenir, à l'intérieur de la chambre principale, une pression de l'ordre de quelques  $10^{-11}$  Torr.

iii) Le flux incident est un jet supersonique d'atomes produit par une source du type Campargue [1] ; ce flux est de l'ordre de  $10^{18}$  atomes/stéradian. La dispersion en énergie des particules incidentes est faible ( $\Delta E_i/E_i \sim 5\%$ ). Les diaphragmes de collimation assurent une dispersion angulaire faible ( $\Delta \theta_i = 0.25$  degré).

L'énergie du faisceau incident peut être choisie entre 20 meV et 300 meV.

## I.2) - RESULTATS EXPERIMENTAUX

La longueur d'onde de Broglie de la particule incidente étant du même ordre de grandeur que la distance interatomique du cristal à étudier (quelques Å), l'onde diffusera donc dans des directions privilégiées définies par la loi de Bragg.

Dès la fin des années 70 et jusqu'à nos jours, l'appareillage décrit précédemment a permis d'obtenir de nombreux résultats qui ont fait l'objet de nombreuses études [2].

Toutefois, nous ne nous intéresserons, dans cet exposé, qu'à un certains nombres de résultats du système He/Cu (surface) afin de les étudier d'une manière originale à la lumière de théories nouvelles.

Les surfaces de Cuivre étudiées, dans ce chapitre, par diffraction d'atomes d'Hélium sont les suivantes :

- faces planes : Cu (111) et Cu (100)
- face ouverte : Cu (110)
- faces à marche (ou vicinales) : Cu(113), Cu(115) et Cu(117)

Les faces Cu (110), Cu (113), Cu (115) et Cu (117) sont représentées sur la figure (2).

Pour une énergie et un angle incident fixés, l'onde plane incidente peut s'écrire :

$$\psi_i(\vec{R}, z) = e^{-ik_i^z \cdot z} e^{i\vec{K}_i \cdot \vec{R}}$$

où  $(z, \vec{R})$  sont respectivement les coordonnées perpendiculaire et parallèle à la surface.

$(k_i^z, \vec{K}_i)$  sont les composantes perpendiculaire et parallèle à la surface du vecteur d'onde incident  $\vec{k}_i$ .

Loin de la surface l'onde diffractée par celle-ci est une onde plane et si la surface est parfaitement périodique, l'onde totale peut s'écrire :

$$\psi_t(\vec{R}, z) = \psi_i(\vec{R}, z) + \sum_{\vec{G}} A_{\vec{G}} e^{ik_{\vec{G}}^z \cdot z} e^{i(\vec{k}_i + \vec{G}) \cdot \vec{R}}$$

avec :

- $\vec{G}$  un vecteur du réseau réciproque de la surface
- $A_{\vec{G}}$  amplitude de l'onde diffractée dans le canal  $\vec{G}$  (ou dans la direction correspondant à  $\vec{G}$ ).

La figure (3) représente schématiquement les différents vecteurs d'onde incident et réfléchi (dans le plan d'incidence). Si on suppose que la diffraction se fait totalement dans le plan d'incidence—ceci sera montré plus loin— le problème devient unidimensionnel. Si de plus la diffusion est élastique, les règles cinématiques donnent la relation suivante, entre l'angle de diffraction  $\theta_{\vec{G}}$  et l'angle d'incidence  $\theta_i$ , fonction de l'énergie incidente  $E_i$  ( $E_i = \frac{\hbar^2}{2m} k_i^2$ ) et du paramètre du réseau  $a_x$  :

$$\sin \theta_{\vec{G}} = \sin \theta_i \frac{n_x G_x}{k_i} \quad (1) \quad \vec{G}_x = \frac{2\pi}{a_x}$$

$a_x$  : période du réseau cristallin dans la direction  $x$

$m$  : masse de l'atome incident,

La figure (4) représente un exemple de lobe de réflexion sur la face (115) du Cuivre. On remarque au passage que la position des pics de diffraction correspond exactement, à l'erreur de mesure près, à celle prédite par la relation (1). La température de l'échantillon correspondant à la figure (4) est de 70 K ; et c'est l'intensité extrapolée à 0K, de chacun de ces pics, qui sera comparée à celle calculée à l'aide d'un modèle théorique adéquat. Les modèles utilisés, présentés dans le chapitre II, nécessitent la connaissance du potentiel d'interaction entre l'atome incident et la surface. C'est un potentiel qui, en général, présente une partie attractive et une partie répulsive. La somme de ces deux parties donne un potentiel dont l'allure est présentée sur la figure (5). Le puits de potentiel présente des états liés d'énergie ( $-\epsilon_n$ ). Ces énergies ( $-\epsilon_n$ ), pour au moins les niveaux les plus bas, peuvent être déduites des observations expérimentales. En effet, dans des conditions d'incidence données, l'onde peut entrer en résonance avec un état lié du potentiel et ceci se traduit par des extrema localisés sur les intensités diffractées, en fonction de  $\theta_i$ . Les figures (6 et 7) montrent des exemples de ce phénomène de résonance dit aussi d'adsorption sélective. Sur chaque extrémum, on représente l'indice du pic qui entre en résonance avec un état lié ainsi que l'indice de ce dernier.

La condition cinématique de résonance s'écrit :

$$(k_G^2)^2 = - \frac{2m}{\hbar^2} \epsilon_n = [k_i^2 - (\vec{K}_i + G)^2]$$

Les niveaux observés pour le système He-Cu(115) sont les suivants:

$\epsilon_0 =$	4,45	+	0,15 meV
$\epsilon_1 =$	2,1	+	0,1 meV
$\epsilon_2 =$	0,9	+	0,1 meV
$\epsilon_3 =$	0,35	+	0,15 meV

Ces niveaux sont indépendants des conditions d'incidence ; les trois premiers niveaux correspondent exactement à ceux observés sur le système He-Cu (113) et l'on peut dire qu'ils sont indépendants de la face étudiée.

La profondeur du puits est calculée à l'aide d'un potentiel dit "9-3" qui s'écrit :

$$V(z) = \left(\frac{3}{2}\right)^{3/2} D \left[ \left(\frac{\sigma}{2}\right)^9 - \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 \right]$$

où D est la profondeur du puits et  $\sigma$  un paramètre d'échelle. Les niveaux d'énergie s'obtiennent aisément en utilisant l'approximation W.K.B [3] :

$$\epsilon_n = -D \left[ 1 - \frac{n + 1/2}{L} \right]^6$$

avec 
$$L = \left(\frac{3,07}{\pi}\right) \left(\frac{2 m D \sigma^2}{\hbar^2}\right)^{1/2}$$

On détermine D et  $\sigma$  à l'aide d'un ajustement par moindres carrés sur les quatre niveaux observés.

les valeurs trouvées sont les suivantes :

$$D = 6,35 \pm 0,05 \text{ meV}$$
$$\sigma = 2,7 \pm 0,1 \text{ \AA}$$

Après le relevé des intensités des différents pics de diffraction et la détermination des niveaux d'énergie des états liés, une troisième étude expérimentale est nécessaire afin de bien mener la comparaison avec les prédictions théoriques. Cette étude consiste à déterminer la dépendance en température de l'intensité des pics de diffraction. Le calcul théorique

de la diffraction élastique suppose un cristal immobile, rappelons que la température la plus basse possible, dans cette expérience, est celle de l'azote liquide. On mesure donc l'intensité de chaque pic en fonction de la température, en général de 70 K à 770 K, et par extrapolation on obtient l'intensité à 0 K. Les points discrets sur les figures [ 8 à 13 ] représentent cette dépendance en température pour différentes conditions d'incidence et pour différentes faces du Cuivre. Les courbes en traits pleins sont présentées plus loin.

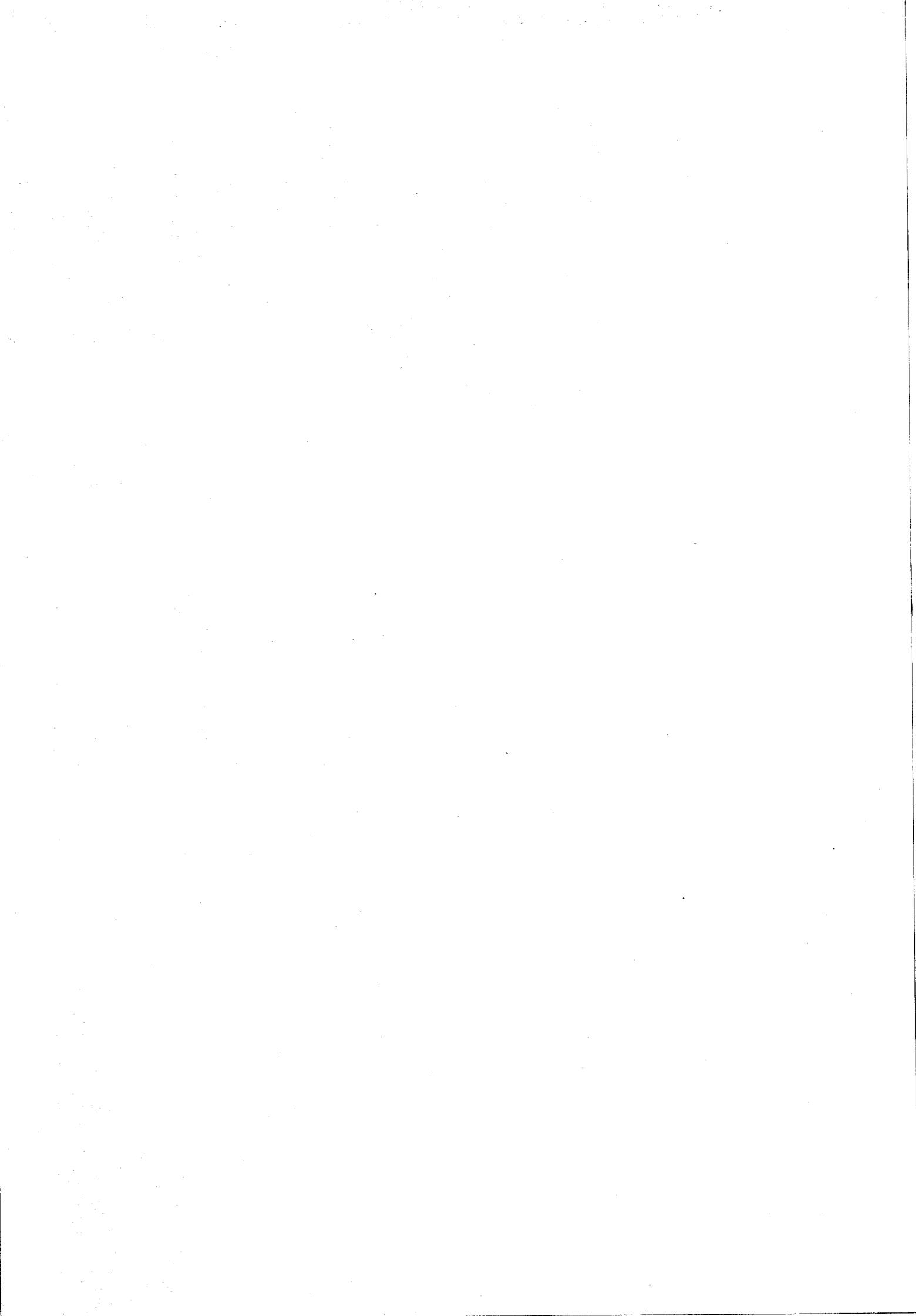
Remarquons que les résultats obtenus s'écartent des prédictions données par une loi du type Debye-Waller [ 4 ]. En effet, celle-ci prédit une dépendance linéaire du logarithme de l'intensité en fonction de la température. Ces données seront analysées et discutées dans le chapitre suivant.

### I.3) - CONCLUSION

L'étude expérimentale de la diffusion d'atomes neutres par des surfaces donne des résultats reproductibles et donc fiables, l'on peut obtenir directement des renseignements sur certains paramètres cristallo-graphiques de l'échantillon ainsi que les niveaux d'énergie des états liés du potentiel d'interaction qui, dans le cas des faces du Cuivre étudiées sont indépendantes de celles-ci. En outre, cet outil peut être très sensible aux phénomènes spécifiques à la surface du fait que la probabilité de pénétration dans le cristal d'un atome incident est nulle. Dans le chapitre suivant on montrera que cet outil peut être très sensible à la présence de défauts sur la surface.

CHAPITRE II

ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX



II.1) - THEORIE GENERALE DE LA DIFFUSION

Il s'agit de traiter le problème d'une onde plane diffusée par un potentiel  $V(\vec{r})$  ; l'équation de Schrödinger associée (indépendante du temps) s'écrit :

$$[H_0 + V(\vec{r})] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (2)$$

où

$$H_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \quad (m \text{ étant la masse de la particule incidente})$$

Les solutions de l'équation (2) s'écrivent :

$$\psi(\vec{r}) = \phi_i(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} \int G^+(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d^3 r' \quad (3)$$

$\phi_i(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$  est la fonction d'onde incidente

$$G^+(\vec{r}, \vec{r}') = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{\phi_k(\vec{r}) \phi_k^*(\vec{r}') d^3 k}{k_i^2 - k^2 + i\epsilon}$$

où les  $\phi_k(\vec{r})$  sont les fonctions propres de l'hamiltonien  $H_0$ .

$$\phi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

l'équation (3), appelée équation intégrale de la diffusion, peut s'écrire sous une forme matricielle [ 5 ] :

$${}_f T_i = {}_f V_i + {}_f V G^+ T_i \quad (4)$$

$${}_f V_i = \langle \phi_f(\vec{r}) | V(\vec{r}) | \phi_i(\vec{r}) \rangle$$

${}_f T_i$  est la matrice de transition de l'état initial  $i$  à l'état final  $f$ .

L'intensité de l'onde diffusée est proportionnelle à  $|{}_f T_i|^2$ . On traite

donc le problème de la diffusion dans le formalisme de la matrice T.

Ce formalisme a largement été utilisé ces dernières années pour traiter les problèmes de la diffraction d'atomes neutres par des surfaces. Il a été introduit, pour la première fois, par N. Cabrera et col. [ 6 ] .

Le potentiel d'interaction  $V(\vec{R}, z)$  entre la particule incidente et une surface périodique possède la même périodicité que cette dernière ; sa décomposition en série de Fourier s'écrit :

$$V(\vec{R}, z) = V_0(z) + \sum_{\vec{G} \neq \vec{0}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} V_{\vec{G}}(z) \quad (5)$$

Les fonctions propres de ce potentiel ne sont pas connues et on utilise, dans l'équation de la matrice T, le formalisme dit de deux potentiels de Gell-Mann et Goldberger [ 7 ] . Il s'agit de diviser le potentiel total  $V(\vec{R}, z)$  en deux parties :

- U(z) possédant une forme simple et dont on connaît les valeurs et fonctions propres (U(z) est appelé le potentiel distordu).
- $V(\vec{R}, z) - U(z)$  sera traité comme une perturbation.

On réécrit l'équation de Schrödinger (2) :

$$[H_0 + V(\vec{r}) - U(z)] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (6)$$

avec cette fois-ci :

$$H_0 = - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(z) \quad (7)$$

et ainsi

$$f_i^T = f(V - U)_i + f[(V - U) G_0^+ T]_i \quad (8)$$

avec  $G_0^+ = (E_i - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(z) + i\epsilon)^{-1}$

Les premiers travaux théoriques utilisaient un potentiel du type "Mur Dur" [ 8 ] :

$$V(\vec{R}, z) = \begin{cases} 0 & \text{pour } z \text{ à l'extérieur de la surface} \\ \infty & \text{pour } z \text{ à la surface et dans le volume} \end{cases}$$

Cette approche a été abandonnée du fait qu'elle ne conduit qu'à des comparaisons qualitatives avec les données expérimentales. Ceci provient d'une mauvaise représentation physique de l'interaction entre l'atome incident et la surface. L'atome incident s'approchant de la surface rencontre une densité électronique de plus en plus forte qui le repousse. On sait que cette densité électronique présente une forme exponentielle dont le potentiel d'interaction  $V(\vec{r})$  doit tenir compte (potentiel "Mou").

La recherche d'un potentiel "Mou" commença par les travaux de G. Armand et J.R. Manson [ 9 ] qui utilisèrent un potentiel exponentiel "corrugué" (ou modulé) :

$$V(\vec{R}, z) = C \exp [ - \chi (z - \varphi(\vec{R})) ] \quad (9)$$

où  $C$  et  $\chi$  sont des paramètres du potentiel et  $\varphi(\vec{R})$  (périodique en  $\vec{R}$ ) est la fonction de corrugation de la surface-représentant en quelque sorte la modulation de la densité électronique de la cristallographie sous-jacente. En introduisant dans l'équation (8) le potentiel périodique (9) et en prenant  $U(z) = V_0(z)$ , on obtient une série d'équations intégrales couplées (une par vecteur du réseau réciproque). La solution de ce système est obtenue par itération sur un ensemble fini d'équations correspondant aux vecteurs  $\vec{G}$  contenus dans le cercle d'Ewald ainsi qu'aux vecteurs qui se trouvent à la périphérie de ce dernier. On obtient ainsi une solution exacte de l'équation de Schrödinger relative au problème traité. Il va de soi que

cette solution est unitaire. Le succès de ce potentiel exponentiel a permis de traiter des potentiels plus réalistes -possédant une partie attractive- du type Morse. Nous nous proposons de les décrire dans la section suivante.

## II.2)- POTENTIEL D'INTERACTION

Le modèle théorique basé sur le formalisme de la matrice T et exposé précédemment est universel dans le sens qu'il est applicable à tout potentiel périodique. Il suffira donc de connaître les composantes de Fourier du potentiel ainsi que les fonctions propres du potentiel distordu pour résoudre le problème de la diffraction de l'Hélium par des surfaces périodiques du Cuivre. Le premier cas intéressant est le potentiel "Morse corrugué" utilisé par G. Armand et J.R. Manson [ 10 ] , il s'écrit

$$V(\vec{R}, Z) = D \left[ \frac{e^{2\chi(Z - \varphi(\vec{R}) - Z_e)}}{v_0} - 2 e^{-\chi(Z - Z_e)} \right] \quad (10)$$

$\varphi(\vec{R})$  est une fonction périodique représentant les ondulations des isopotentiellees appelée "fonction de Corrugation".

D est la profondeur du puits

$\chi$  est un paramètre du Potentiel représentant sa portée

$v_0$  est la moyenne de  $e^{2\varphi(\vec{R})}$  sur une cellule unité

$Z_e$  est une constante introduite pour des raisons de simplicité de calcul numérique.

Les composantes de Fourier de ce potentiel sont :

$$V_0(z) = D \left[ e^{-2\chi(Z - Z_e)} - 2 e^{-\chi(Z - Z_e)} \right] \quad (11)$$

et

$$V_{G \neq 0}^{\rightarrow}(z) = D \frac{v_G^{\rightarrow}}{v_0} e^{2 \chi(z-z_c)} \quad (12)$$

avec

$$v_G^{\rightarrow} = \frac{1}{S_c} \int_{u.c.} e^{2 \chi \varphi(\vec{R})} e^{-i \vec{G} \cdot \vec{R}} d\vec{R} \quad (13)$$

$S_c$  est l'aire de la cellule unité de la surface étudiée. Ce potentiel a été appliqué au cas de la diffraction de l'Hélium par la face (110) du Cuivre [11].  $V_0(z)$  est fixé par la connaissance des niveaux d'énergie des états liés comme indiqué au chapitre précédent. La fonction  $\varphi(\vec{R})$  est déterminée par ajustement des intensités calculées et mesurées. L'ondulation des isopotentielles (pour des énergies incidentes inférieures à 63 meV), dans la direction  $\langle 110 \rangle$ , a été trouvée négligeable et une simple sinusoïde peut décrire l'ondulation dans la direction perpendiculaire (direction  $x$ ), ainsi :

$$\varphi(\vec{R}) = \frac{1}{2} h a_x \cos \left( 2 \pi \frac{x}{a_x} \right)$$

$a_x$  est le pas du réseau dans la direction  $X$  ( $a_x = 3,61 \text{ \AA}$ ).

$h$  est l'amplitude de l'ondulation

L'ajustement final donne  $h$ . Avec  $h = 0,086$  l'accord est excellent avec les intensités mesurées (avec  $E_i = 21 \text{ meV}$ ).

Toutefois l'on est conduit à donner à  $h$  des valeurs croissantes avec l'énergie incidente.

En effet, ce potentiel ne donne pas le bon comportement de l'amplitude de l'ondulation des isopotentielles en fonction de l'énergie incidente : il prévoit une décroissance de cette amplitude quand l'énergie incidente croît. Pour obtenir le bon comportement, il faudra remplacer dans les composantes de Fourier du potentiel pour  $\vec{G} \neq 0$   $\chi$  par  $\chi' > \chi$ . Dans ce sens B. Salanon et col. [11] ont développé un autre potentiel : "Morse Modi-

fié Corrugé" ((MMC) par la suite). Un bon accord entre intensités calculées et mesurées a été obtenu et ce pour des énergies incidentes allant jusqu'à 240 meV. (sur une surface(110) du Cuivre).

Les composantes de Fourier de ce potentiel sont :

$$\tilde{V}_0(\vec{z}) = V_0(z)$$

$$V_{G \neq 0}^+(z) = \lambda D \frac{v_G^+}{v_0} e^{-2 \chi' (z - z_e)}$$

où  $\lambda$  et  $\chi'$  sont des paramètres de ce nouveau potentiel :

$$\lambda = 0,3$$

$$\chi' = 1,5 \chi$$

Ce potentiel a été appliqué aussi à la surface (113) du Cuivre et donne un bon accord avec les intensités mesurées [12] .

### II.3) - RELATION ENTRE LA DENSITE ELECTRONIQUE D'UNE SURFACE ET SON POTENTIEL D'INTERACTION AVEC L'HELIUM

Le problème traité précédemment concerne la diffraction d'une onde plane par un potentiel introduit d'une manière semi-empirique et n'a pas été relié aux caractéristiques électroniques de la surface. D'autre part, quand on traite le cas des surfaces à marches, le potentiel possédant plusieurs composantes de Fourier non négligeables, un ajustement réaliste devient très difficile.

Récemment Esbjerg et Norskov [13] ont montré que la partie répulsive du potentiel d'interaction est proportionnelle à la densité électronique non perturbée de la surface :

$$V_r(\vec{r}) = \vec{a}_{\text{eff}} n_0(\vec{r}) \quad (14)$$

avec  $\bar{\alpha}_{\text{eff}} = 255 \text{ eV } a_0^3$  pour des densités électroniques de l'ordre de  $10^{-4}$  u.a (celles qui nous intéressent dans la diffraction).

Ceci suppose la connaissance de la densité électronique  $n_0$ . Malheureusement les calculs auto-cohérents connus n'ont pas traité le cas des surfaces du Cuivre [14]. Haneman et Haydock [15] ont prouvé que cette densité  $n_0$  est assez bien approximée par une simple sommation sur tous les atomes du cristal de la densité électronique d'un atome libre.

Il existe deux tables donnant la densité électronique d'un atome libre du Cuivre : celle de Herman et Skilhamann (H.S.) [16] et, plus récente, celle de Clémenti et Roetti (C.R.) [17]. Rien ne porte à considérer, a priori, que l'une est meilleure que l'autre ; ceci est dû à la nature d'une même approche théorique (Hartree-Fock) mais utilisant des approximations de natures différentes. Nous avons utilisé les données de ces deux tables pour définir les isodensités des surfaces (110), (113) et (115) du Cuivre et par la relation (14) on définit les composantes de Fourier des isopotentiels. Ces dernières sont injectées dans le modèle de diffraction précédemment décrit. Les intensités calculées ainsi montraient que les isopotentiels présentaient une forte ondulation. Nous avons donc procédé à un ajustement de la valeur  $\bar{\alpha}_{\text{eff}}$  qui donnerait le meilleur accord possible.

On trouve

$$\alpha = 2000 \text{ eV } a_0^3 \text{ pour (H.S.)}$$

$$\alpha = 600 \text{ eV } a_0^3 \text{ pour (C.R.)}$$

Le tableau I donne l'amplitude de la corrugation déterminée expérimentalement et celle déterminée par la présente approche.

On remarque donc qu'une sommation de densités donne un assez bon accord avec les résultats expérimentaux.

L'écart peut être dû soit à une mauvaise connaissance de la densité électronique -par sommation des densités d'atomes libres- de la surface, soit à la relation de proportionnalité qui ne serait qu'une approximation au premier ordre. Cette dernière voie a été abordée par W. Kohn et col [18] et son exploitation est en cours.

TABLEAU I



	$E_i$ (meV)	$\Delta Z$ MMC	$\Delta Z$ H.S	$\Delta Z$ C.R.
Cu (110)	21	0,111	0,115	0,105
	63	0,135	0,155	0,157
Cu (113)	21	0,259	0,22	0,206
	63	0,342	0,28	0,28

## II.4) - ETUDE DE L'ATTENUATION THERMIQUE DE LA DIFFRACTION ELASTIQUE

### 4.1. Introduction

Ainsi que nous l'avons présenté au début de ce chapitre, le potentiel d'interaction  $V(\vec{R}, z)$  - et donc l'hamiltonien  $H$  - ne dépendait pas du temps. Ceci n'est valable que pour un système d'atomes fixes ; ce serait, à la limite, vrai à 0 K si on négligeait les vibrations du point zéro. Dans le dispositif expérimental, dont nous nous proposons d'analyser les résultats, la température de l'échantillon est égale ou supérieure à celle de l'azote liquide (70 K). De ce fait une proportion non négligeable de particules sont diffusées inélastiquement par échange de phonons avec le cristal ; cette proportion doit croître avec la température par excitation de plus en plus forte du champ de phonons. L'intensité des pics de diffraction élastique décroît donc en fonction de la température. Cette décroissance est liée au mouvement thermique des atomes et l'on peut tenter de ce fait une détermination des déplacements quadratiques moyens des atomes de surface.

Nous revenons sur les figures (8 à 13) présentées au chapitre

I pour faire les remarques suivantes :

- i) Pour les faces denses (111) et (100), l'écart à la linéarité est faible, on verra par la suite que le simple fait d'ajouter quelque effet anharmonique permet d'obtenir un bon accord.
- ii) Pour des faces ouvertes (110) ou à marches (113), (115) et (117) l'écart à la linéarité croît à partir d'une température de seuil.

Ces remarques nous ont incités à penser que ces chutes sont dues à la création de défauts à la surface et c'est ce que nous allons étudier d'une manière qualitative dans ce qui suit immédiatement.

#### 4.2. Modèle théorique et comparaison avec les résultats expérimentaux

Nous nous proposons d'analyser les résultats présentés précédemment en utilisant un modèle très simple inspiré du modèle de Debye-Waller pour les rayons X et les neutrons. Appelons  $I_G^0$  l'intensité d'un pic de diffraction d'un réseau d'atomes fixes et  $I_G^T$  son intensité à la température T du cristal. Introduisons un facteur  $W(T)$  défini par :

$$I_G^T / I_G^0 = e^{-2W(T)} \quad (15)$$

Ici, et contrairement au cas des rayons X et des neutrons, le facteur  $W(T)$  ne sera pas fonction directe des déplacements d'un atome de la surface mais d'un certain déplacement  $\vec{U}_{\text{eff}}$  "senti" par l'atome incident : c'est le déplacement des isodensités de la surface.

Plusieurs tentatives très approximatives ont été faites pour calculer la dépendance en température de l'intensité des pics de diffraction. Citons par exemple les travaux de G. Armand et J.R. Manson [19] et ceux de Levi et Suhl [20]. Des calculs exacts sont actuellement en cours qui représentent d'une manière réaliste le potentiel d'interaction atome-surface et qui tiennent compte des échanges multiphononiques entre l'atome incident et la surface [21].

En l'absence de résultats pour les surfaces corruguées, nous proposons l'écriture suivante :

$$2W(T) = \langle (\Delta \vec{k} \cdot \vec{U}_{\text{eff}})^2 \rangle \quad (16)$$

où  $\langle \quad \rangle$  est une moyenne thermique

$\Delta \vec{k} (\Delta k^2, \Delta \vec{k}) :$

$$\Delta \vec{k} = \vec{k}_r - \vec{k}_i = \vec{G}$$

est le vecteur d'onde échangé.

$\vec{K}_i, \vec{K}_r$  sont respectivement les composantes parallèles à la surface du vecteur d'onde incident et du vecteur d'onde réfléchi.

La composante normale du vecteur d'onde échangé subit l'influence du puits de potentiel que nous introduisons par l'approximation de Beeby [22] :

$$\Delta k^2 = \left[ (k_G^Z)^2 + \frac{\hbar^2}{2m} D \right]^{\frac{1}{2}} + \left[ (k_i^Z)^2 + \frac{\hbar^2}{2m} D \right]^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

En décomposant  $\Delta \vec{k}$  et  $\vec{u}_{\text{eff}}$  selon les trois directions de l'espace, on réécrit l'équation (16) sous la forme suivante :

$$2W(T) = (\Delta k^Z)^2 \langle (U_{\text{eff}}^Z)^2 \rangle + \sum_{\alpha} [ 2\Delta k^Z G_{\alpha} \langle u_{\text{eff}}^Z U_{\text{eff}}^{\alpha} \rangle + (G_{\alpha}) \langle (U_{\text{eff}}^{\alpha})^2 \rangle ] \quad (18)$$

$U_{\text{eff}}^Z$  est le déplacement effectif perpendiculaire à la surface ;  $\alpha = x, y$ .

Pour le faisceau spéculaire ( $\vec{G} = 0$ ) on a :

$$2W(T) = (\Delta k^Z)^2 \langle (U_{\text{eff}}^Z)^2 \rangle \quad (19)$$

G. Armand et Garcia-Sanz [23] ont montré que les termes, dans l'équation (18), contenant des composantes parallèles à la surface sont négligeables. Nous prendrons donc l'expression (19) pour tout faisceau diffracté, pour  $T > \theta_{\text{DS}}$ . ( $\theta_{\text{DS}}$  est la température de Debye de la surface). En approximation harmonique,  $\langle (U_{\text{eff}}^Z)^2 \rangle$  est fonction linéaire de la température, nous écrivons donc :

$$\langle (U_{\text{eff}}^Z)^2 \rangle = \frac{kT}{k_c} (Y_{\text{eff}}^Z)^2 f(T) \quad (20)$$

où  $f(T)$  est une fonction universelle introduisant les corrections à basse température, elle devient égale à l'unité au-dessus de la température de Debye de la surface  $\theta_{DS}$ .

$$F(T) = \frac{T}{2\theta_{DS}} \int_0^{\theta_{DS}/T} x \coth \frac{x}{2} dx$$

d'après les calculs de G. Armand [ 24 ] :  $\theta_{DS} \approx 230$  K

$k$  est la constante de Boltzmann

$K_C$  est la constante du réseau harmonique

$$K_C = 2,84 \cdot 10^4 \text{ cgs pour le Cuivre}$$

$(Y_{\text{eff}}^Z)$  est une constante de déplacement effectif sans dimension.

Afin d'introduire les effets de l'anharmonicité sur le déplacement effectif, nous utilisons l'écriture introduite par B.T.M. Willis [ 25 ] et utilisée par J. Prakash et M.P. Hemkar [26] pour analyser leurs résultats de la diffusion de neutrons :

$$\langle (U_{\text{eff}}^Z)^2 \rangle = \frac{kT}{K_C} (Y_{\text{eff}}^Z)^2 f(T) (1 + BT) (1 - CT) \quad (21)$$

B et C étant des paramètres dépendant des constantes du réseau.

Ces paramètres B et C n'ayant pas été calculés pour des surfaces de Cuivre, nous utiliserons celles du volume.

$B = 2\alpha\gamma_G$  :  $\alpha$  est le coefficient de dilatation

$\gamma_G$  et la constante de Grüneisen

$C = 20 k\gamma_0/\alpha_0^2$  :  $\alpha_0$  et  $\gamma_0$  étant des paramètres du potentiel interatomique du volume.

Nous prendrons pour  $\gamma_o$  et  $\alpha_o$  les valeurs calculées pour le Nickel qui est proche du Cuivre [ 26 ] :

$$\gamma_o/\alpha_o^2 = -0,1132 \times 10^{12} \text{ erg}^{-1}$$

ainsi, en utilisant l'équation (21), l'intensité s'écrit :

$$\log I_G^T = \log I_g^o - (\Delta k^Z)^2 \left( \frac{kT}{k_c} (Y_{\text{eff}}^Z)^2 \right) f(T) (1 + BT)(1 - CT) \quad (22)$$

Nous faisons un ajustement par moindre carré sur les données expérimentales à basse température ( $T < 300 \text{ K}$ ) pour obtenir  $I_G^o$  et  $(Y_{\text{eff}}^Z)^2$ . Le tableau suivant donne les valeurs de  $(Y_{\text{eff}}^Z)^2$  moyenné sur tous les pics pour chacune des faces du Cuivre étudiées :

Cu (111)	:	0,266
Cu (100)	:	0,255
Cu (110)	:	0,225
Cu (113)	:	0,265
Cu (115)	:	0,240

Nous utilisons les valeurs trouvées pour  $I_G^o$  et  $(Y_{\text{eff}}^Z)^2$  pour tracer les courbes, en traits pleins, sur les figures (8 à 13). Ce modèle, quoique très simple dans sa formulation, montre un bon accord entre données expérimentales et valeurs calculées pour les faces denses du Cuivre (100) et (111). Les autres faces présentent un certain écart à cette loi et il y a lieu de penser que c'est dû à un effet autre que l'anharmonicité. Comparons d'abord  $(Y_{\text{eff}}^Z)^2$  déduit de l'ajustement à celui calculé par des modèles théoriques.

G. Armand a calculé un certain déplacement effectif du potentiel d'interaction  $(Y_{\text{eff}}^Z)_{\text{G.A.}}^2$ . Ce déplacement a été supposé être le résultat des déplacements de tous les atomes de la surface ; mais pratiquement le calcul tient compte des déplacements de quatre atomes, c'est ce qu'on appelle "l'effet Armand". En effet, la densité en un point résulte de l'effet de plusieurs atomes, par conséquent, l'atome d'Hélium "ressent" sur une face (100) l'influence de 4 atomes [27]. Ainsi :

$$(Y_{\text{eff}}^Z)_{\text{G.A.}}^2 = \frac{1}{4} (Y_{11}^Z)^2 + \frac{1}{2} (Y_1^Z Y_2^Z) + \frac{1}{4} (Y_1^Z Y_3^Z)$$

où  $(Y_{11}^Z)^2$ ,  $(Y_1^Z Y_2^Z)$  et  $(Y_1^Z Y_3^Z)$  sont respectivement les déplacements quadratiques moyens, et corrélés moyens entre premiers et seconds voisins.

$$(Y_{\text{eff}}^Z)_{\text{G.A.}}^2 \sim 0,373$$

Ce résultat est supérieur à la valeur moyenne déduite par le modèle précédent :  $(Y_{\text{eff}}^Z)_{\text{moy}}^2 = 0,248$

Récemment, N. Garcia et Col[ 28] ont introduit l'effet de corrélation, entre différents points du potentiel, dans le calcul de  $(Y_{\text{eff}}^Z)^2$  et ont trouvé qu'il faudrait multiplier la valeur calculée par G. Armand par un facteur de l'ordre de 0,68. Ainsi :

$$(Y_{\text{eff}}^Z)_{\text{théorique}}^2 \sim 0,254$$

Cette valeur est très proche de celle qu'on a déduite des données expérimentales  $((Y_{\text{eff}}^Z)_{\text{moy}}^2 \sim 0,248)$ .

En conclusion, on peut avancer qu'avec un simple modèle, tenant compte de certains effets anharmoniques, on peut interpréter les résultats expérimentaux, pour une certaine gamme de température. On a pu ainsi déterminer les déplacements quadratiques moyens effectifs qui traduisent les déplacements atomiques. Pour les faces non denses, l'écart à cette loi sera traité en introduisant d'autres phénomènes physiques.

#### 4.3. Comportement à moyennes et hautes températures

L'idée que nous allons introduire n'est pas nouvelle, W.K. Burton, N. Cabrera et F.C. Frank ont vers 1950, publié des travaux sur ce qu'on appelle la "transition rugueuse" [29].

Par élévation de la température du réseau parfaitement ordonné l'on peut assister à la destruction de sa symétrie par création de lacunes, d'adatoms, crans de marche (voir figure(14)).

A basse température, loin de la fusion, on a création de défauts isolés.

Nous appelons  $n_\alpha$  la section efficace de diffusion incohérente par un défaut et négligeons les effets de diffusion multiple.

Appelons  $I'_G$  l'intensité, d'un pic de diffraction, en présence des défauts et  $I_G$  l'intensité sans défauts, et posons :

$$I'_G = I_G \left( 1 - \frac{n_d}{2} \theta \right)^2 \quad (23)$$

où  $\theta$  est le taux de couverture de défauts.

L'équation (22) traduit simplement que l'amplitude de l'onde diffusée d'une manière incohérente est soustraite à celle diffusée d'une manière cohérente. D'autre part, on suppose que l'amplitude de la diffusion incohérente est proportionnelle à  $\theta$ .

$\theta$  est donné par une loi type Arrhénius :

$$\theta = e^{-\Delta G/RT}$$

$\Delta G = \Delta E - T\Delta S$  est l'enthalpie libre de formation d'un défaut.

$\Delta E$  est l'énergie de création d'un défaut.

$\Delta S$  est l'entropie de création d'un défaut.

ainsi, en posant  $A = \frac{n_d}{2} e^{\Delta S/k}$

$$I'_G = I_G (1 - A e^{-\Delta E/RT})^2$$

$\Delta S/k$  a été calculé par P. Wynblatt pour différents types de défauts et différentes faces du Cuivre. Le tableau suivant donne les différentes valeurs de  $\Delta S/k$  [30] .

Cu (111)	paire adatome + lacune	:	3,49
Cu (100)	"	"	4,28
Cu (110)	"	"	1,48

La valeur de la section efficace a été mesurée par différents auteurs sur les adsorbats H, Co [31] [32] et se situe entre 30 et 100 Å<sup>2</sup>. Nous prenons  $4 < n_d < 10$  et nous obtenons donc un facteur A variant de 9 à 180.

Ne disposant d'aucune valeur précise concernant  $\Delta E$  ; nous en proposons une estimation basée sur le modèle des liaisons coupées. Ainsi, pour enlever un atome d'une surface d'un cristal cubique face centrée et l'amener en position d'adatome il faut couper 6 liaisons pour une surface (111) et 4 pour une surface (100).

Quant à un atome de la surface (110) et d'une surface à marche, 2 liaisons doivent être coupées, et finalement la création d'un cran de marche nécessite la coupure d'une liaison. L'énergie correspondante à une liaison est déduite de l'énergie de cohésion du cristal. Le Cuivre (C.F.C) possède 12 premiers voisins pour chacun de ses atomes. Son énergie de cohésion étant de 3,5 eV, à une liaison correspond une énergie de 0,29 eV.

Nous reportons sur la figure (15) le rapport  $I'_G/I_G$  en fonction de la température pour les deux valeurs de  $\Delta E$  correspondant à 1 et 2 liaisons coupées et pour les deux valeurs extrêmes du facteur A.

Nous reportons sur la même figure une moyenne sur les données expérimentales divisées par  $I_G^T$  calculé précédemment par l'équation (22).

On remarque sur la figure (15) que ce modèle très simple illustre qualitativement l'effet, sur la diffraction, des défauts adsorbés. Pour une analyse quantitative, nous avons besoin de modèles plus réalistes. La partie suivante de cet exposé propose un modèle traitant ce problème.

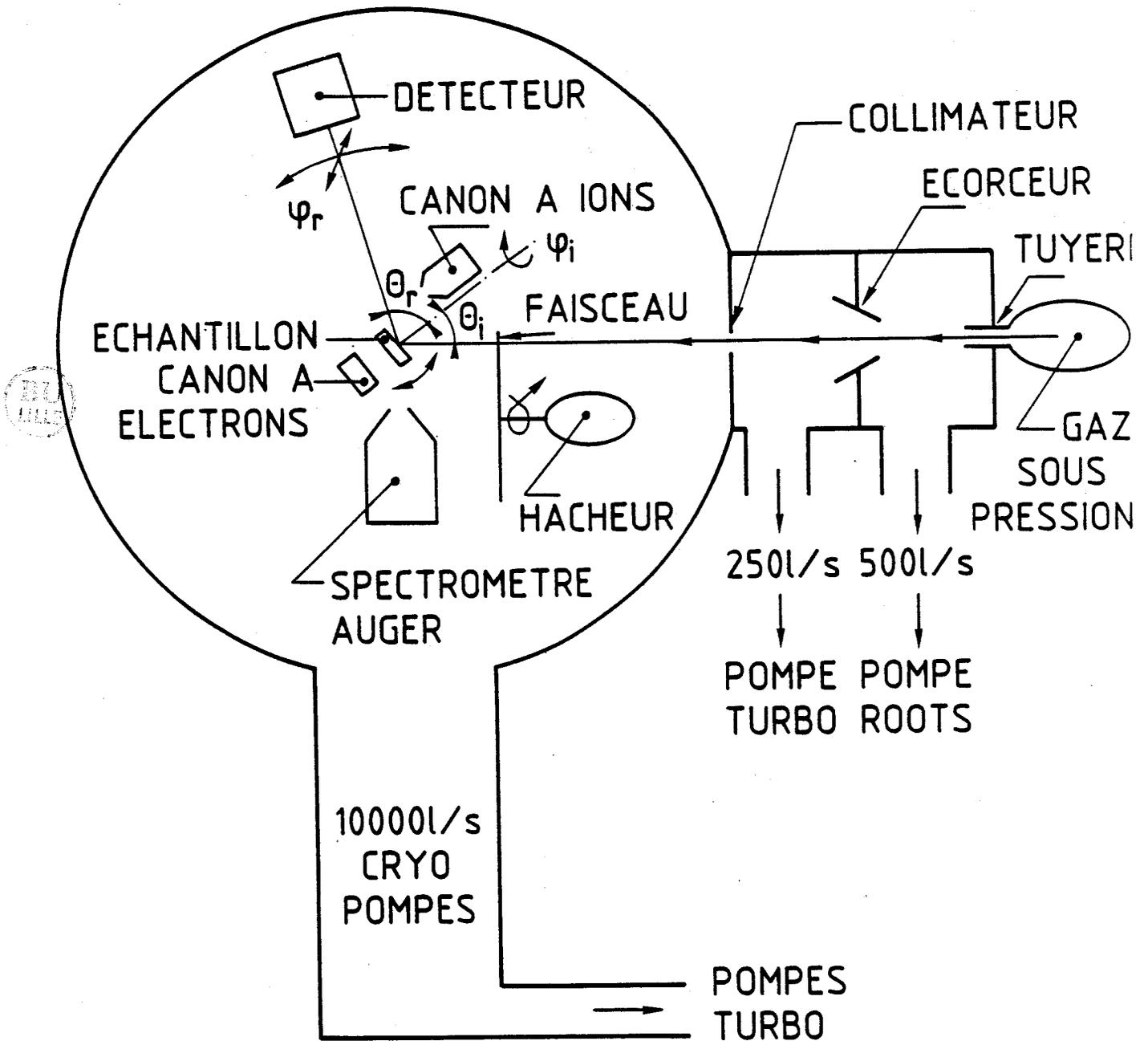


Fig. 1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

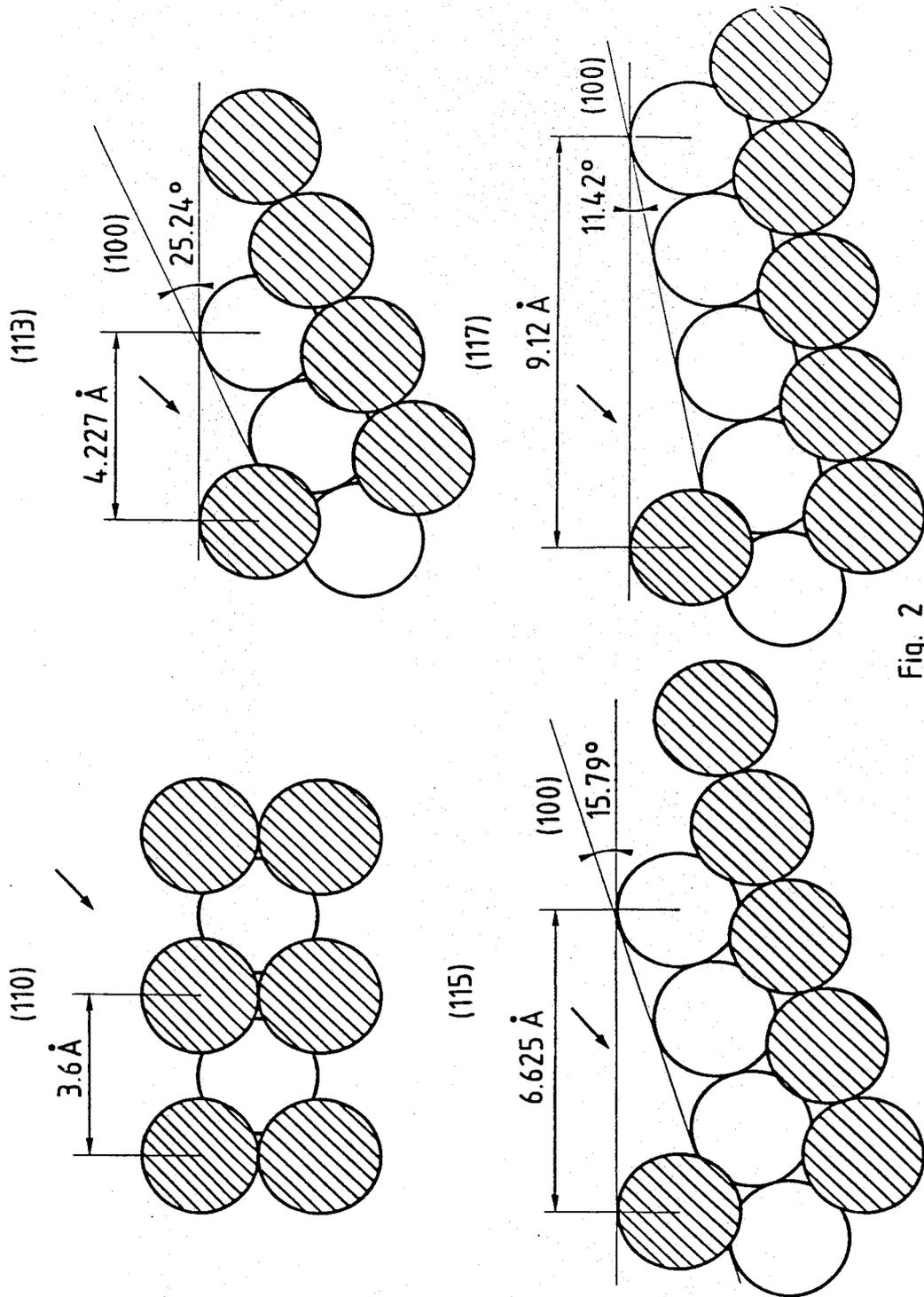


Fig. 2

FIGURE 2...: Structure cristalline des faces Cu(110), Cu(113), Cu(115) et Cu(117)



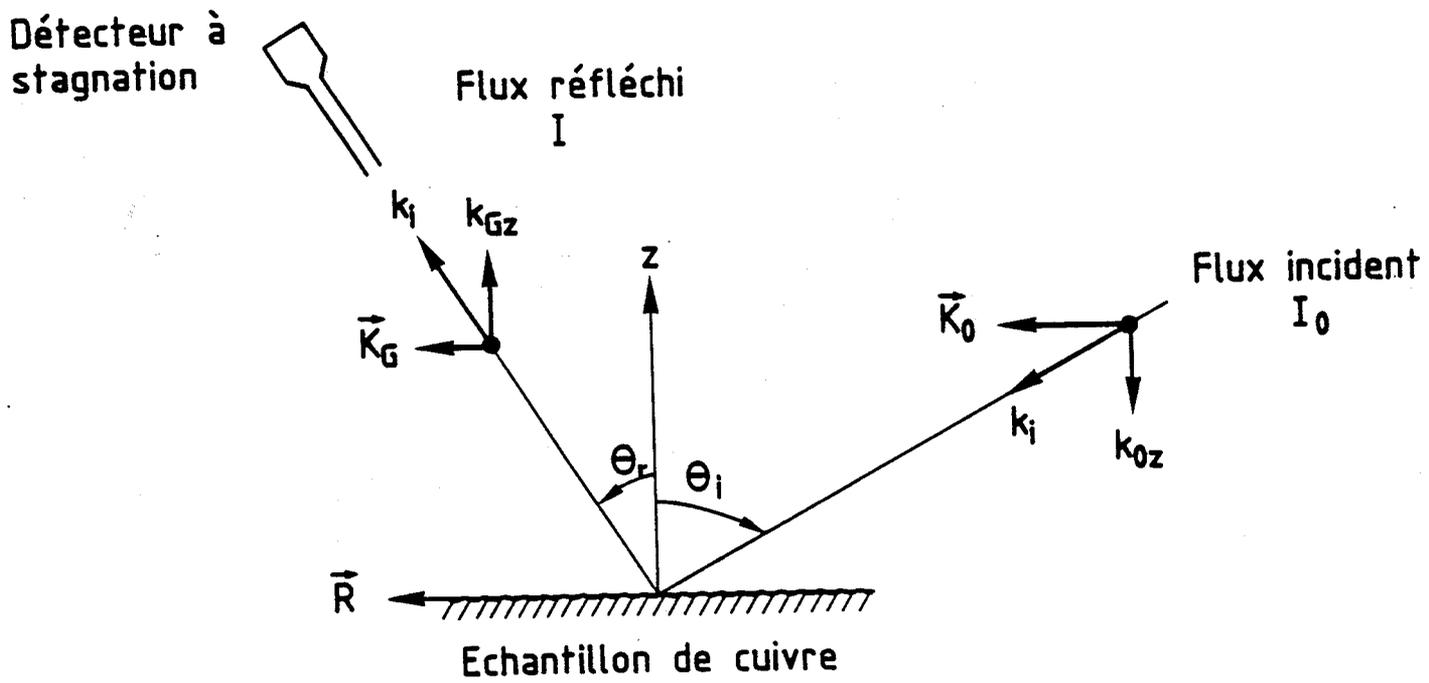


FIGURE 3 : Notations employées dans les formules

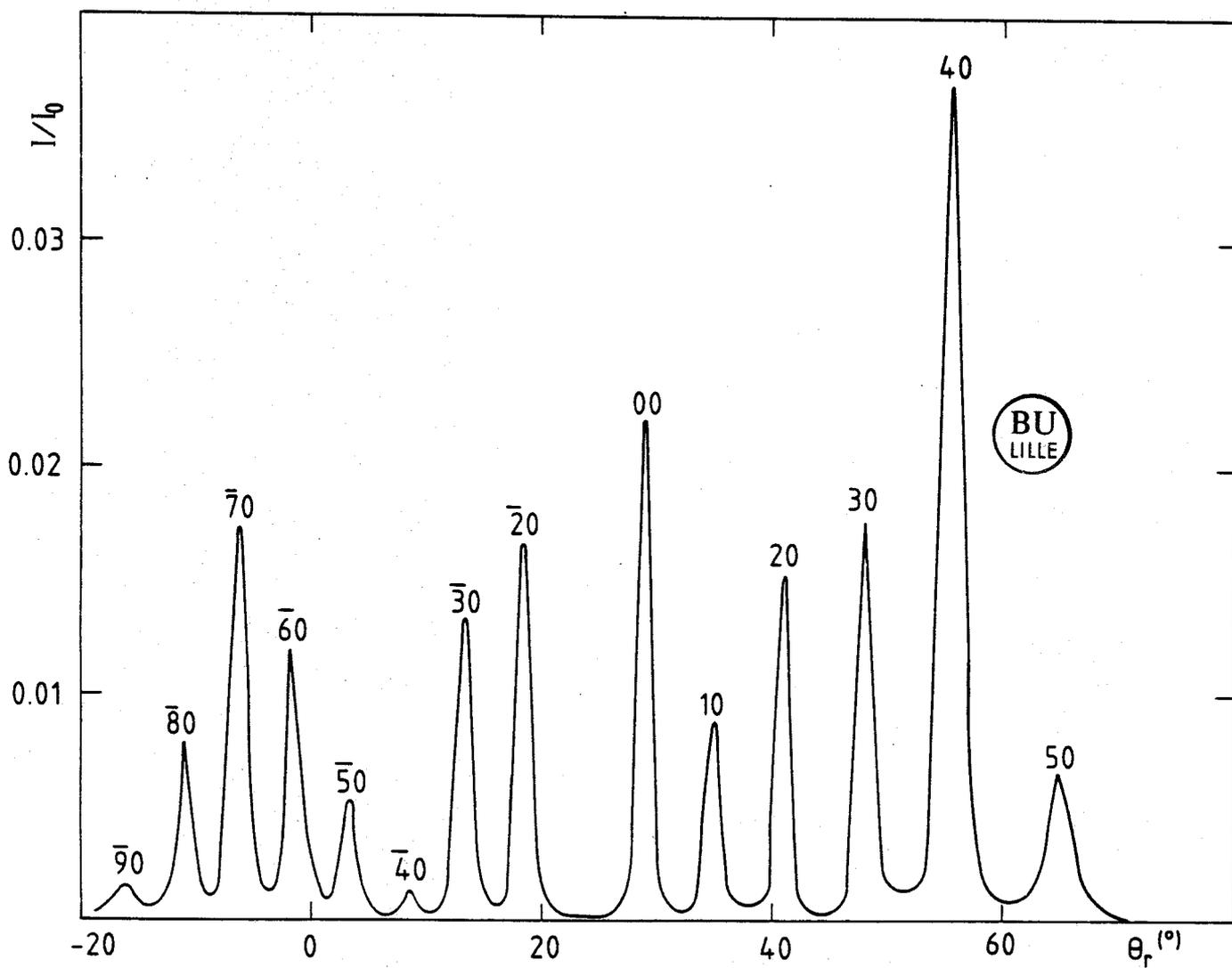


FIGURE 4 : Lobe de réflexion sur Cu(115) :  $\theta_i = 28^\circ$ ,  $E_i = 63$  meV.

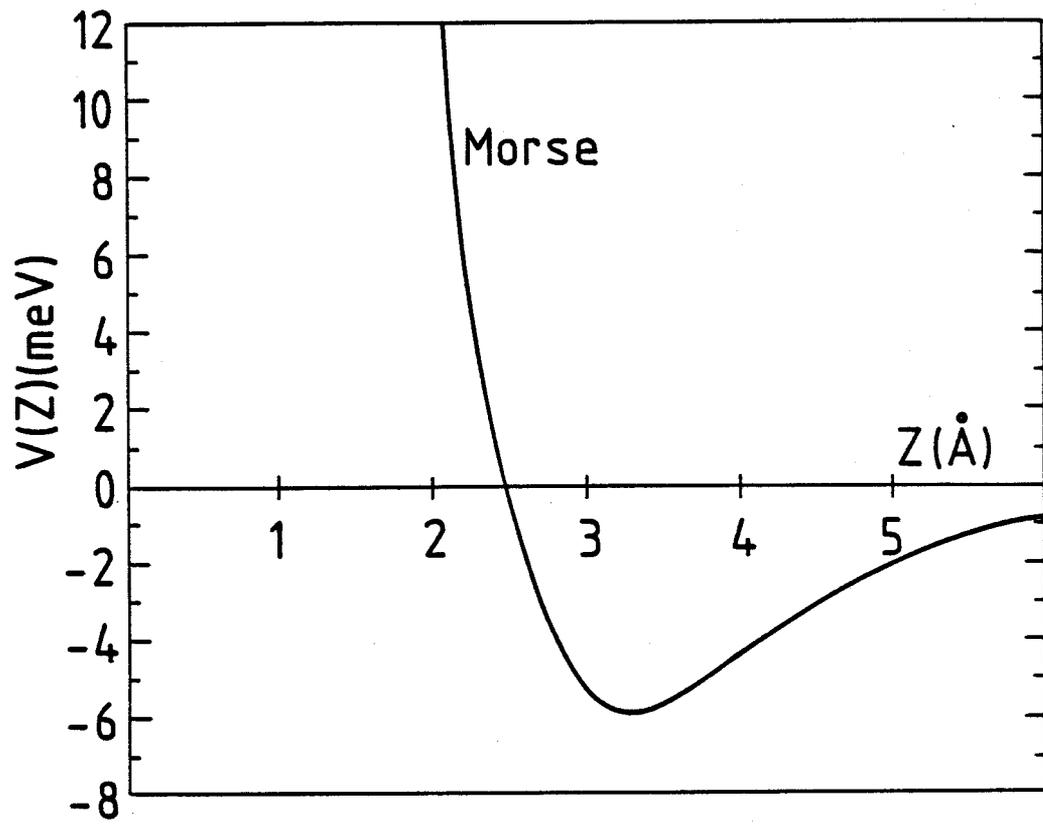


FIGURE 5 : Potentiel de MORSE

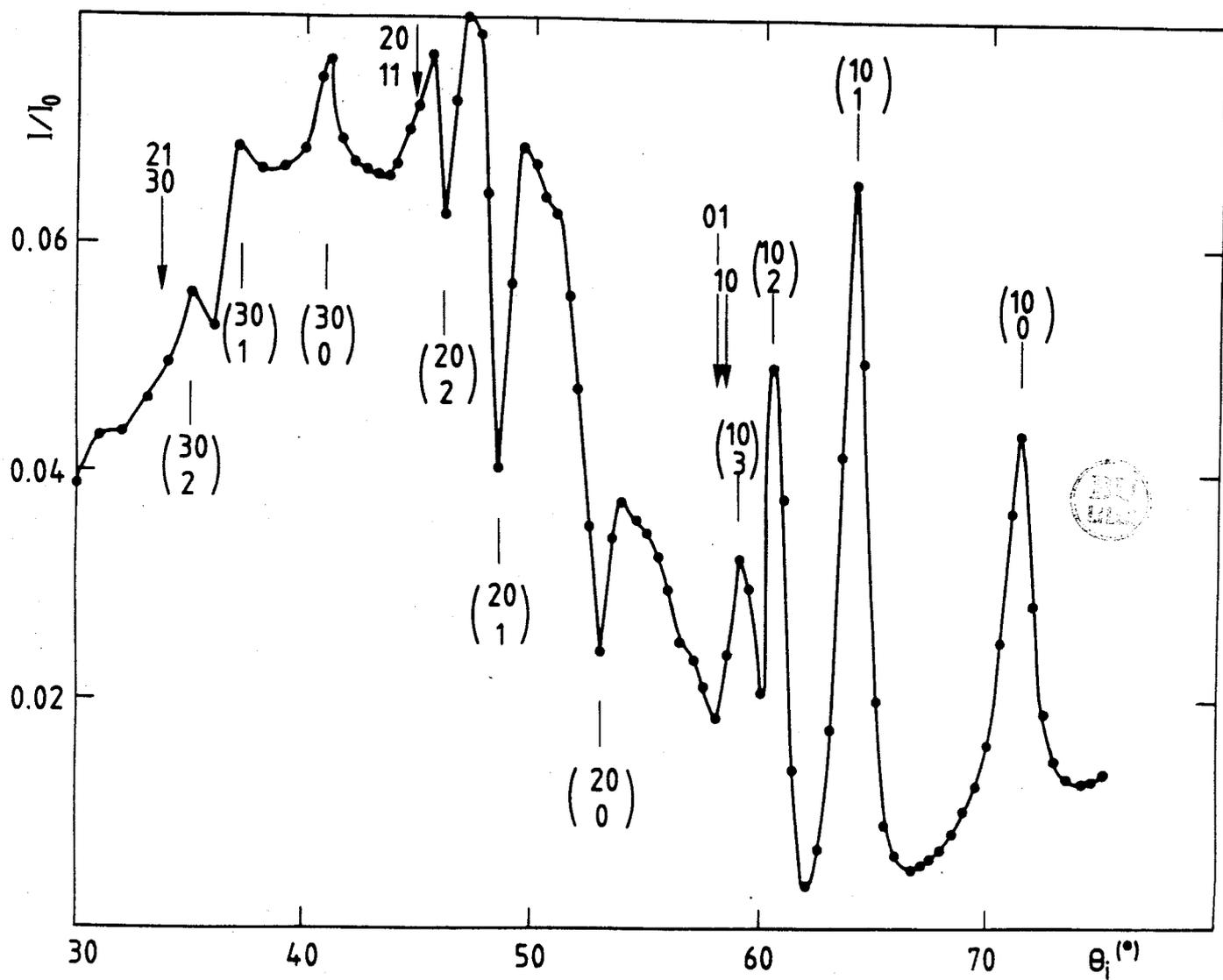


FIGURE 6 : Spéculaire en fonction de l'angle d'incidence sur Cu(115) à  $E_i = 21$  meV.

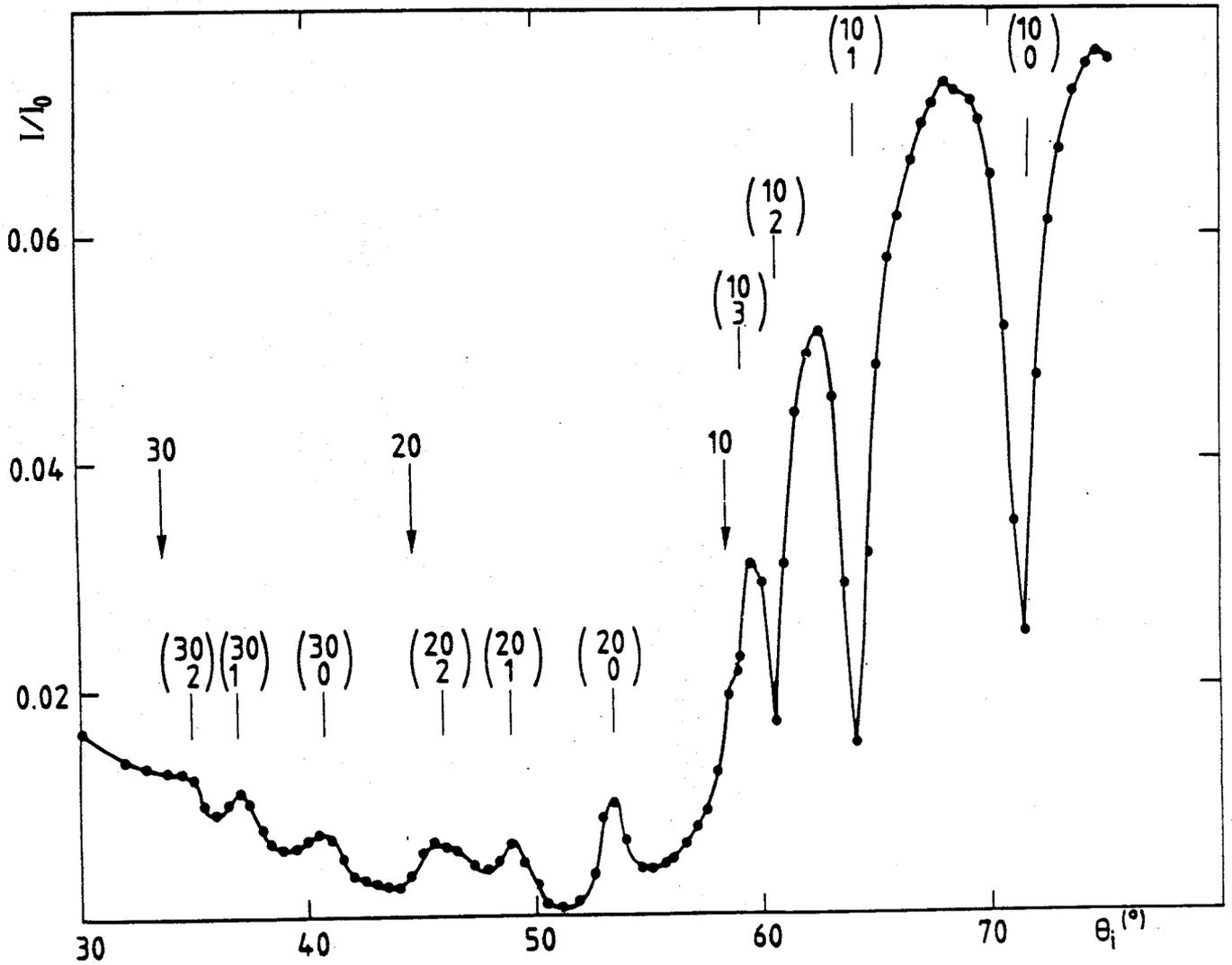


FIGURE 7 : Pic  $\bar{1}0$  en fonction de l'angle d'incidence sur Cu(115) à  $E_i = 21$  meV.

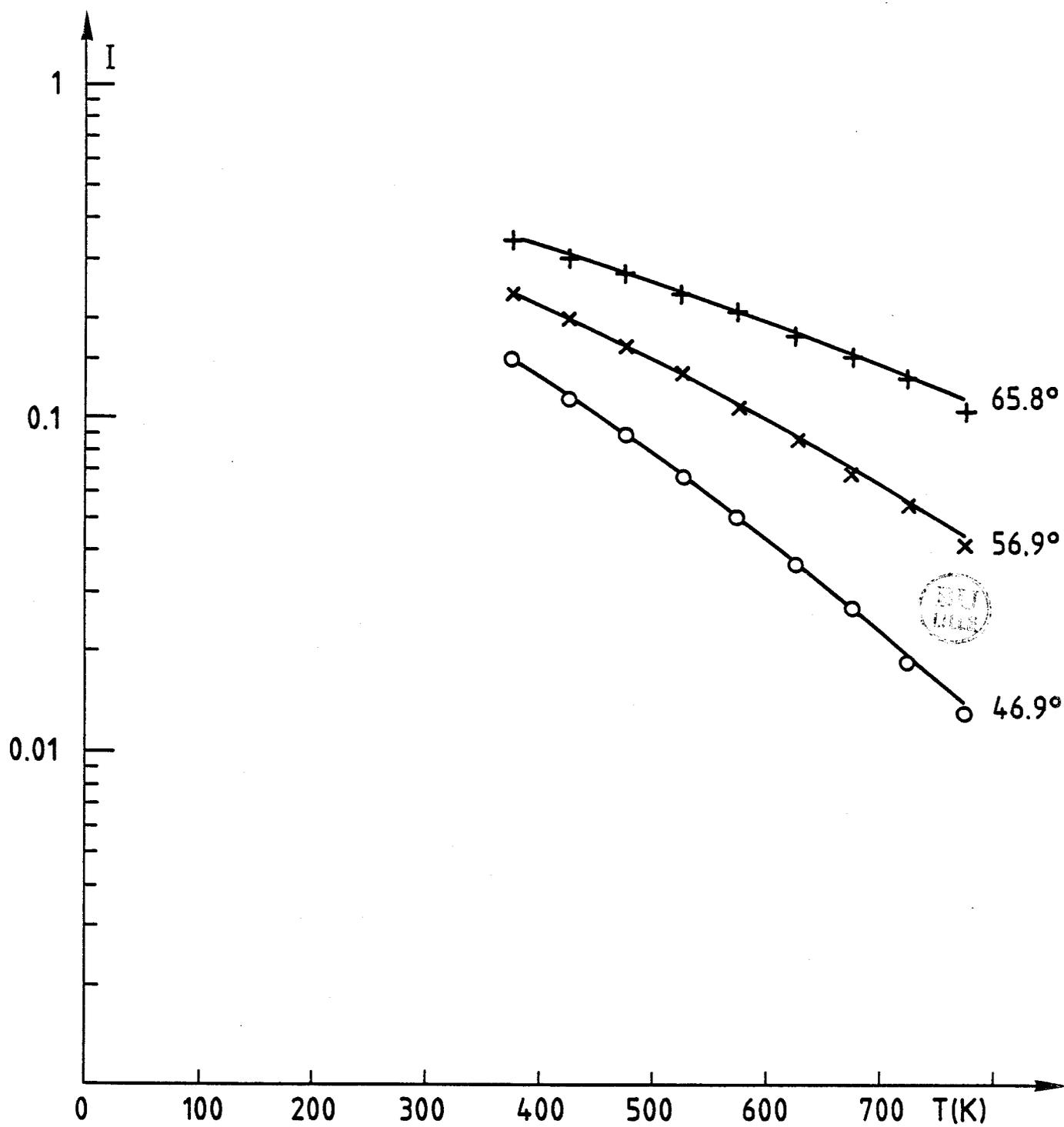


FIGURE 8 : Atténuation thermique du pic spéculaire élastique  
sur Cu(111)

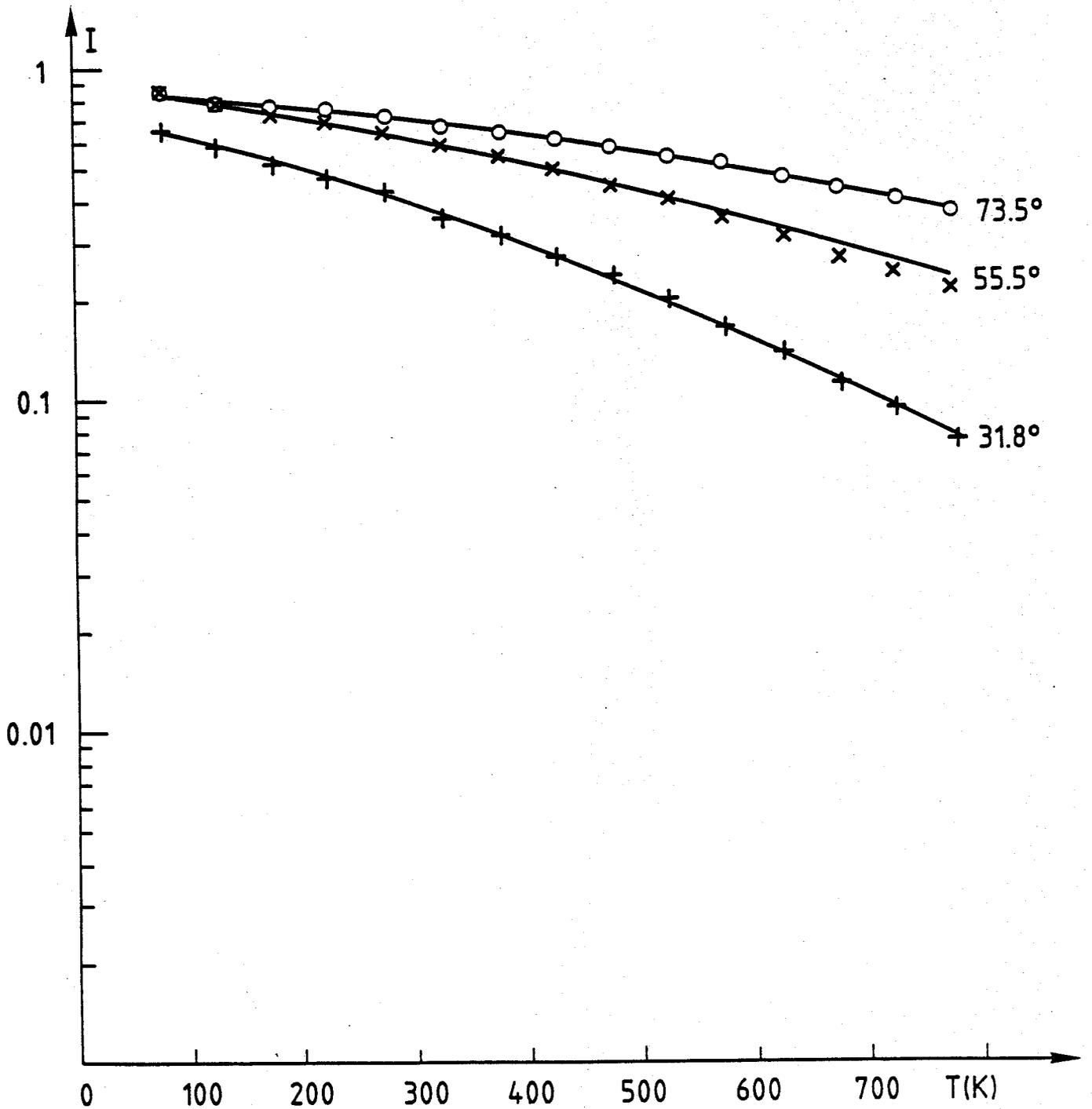


FIGURE 9 : Atténuation thermique du pic spéculaire élastique sur Cu(100)

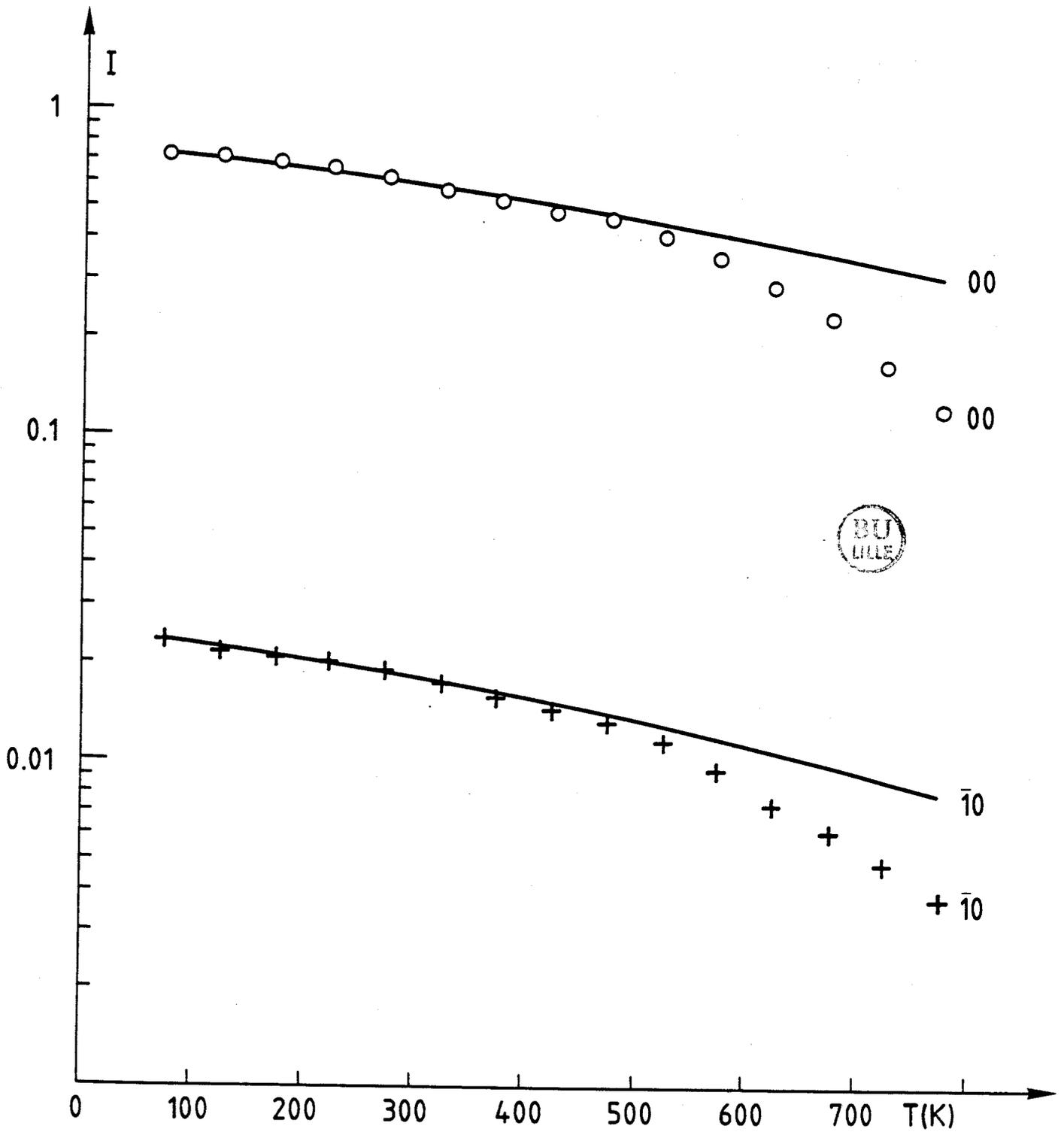


FIGURE 10 :Atténuation thermique des pics spéculaire et de diffraction élastiques sur Cu(110)

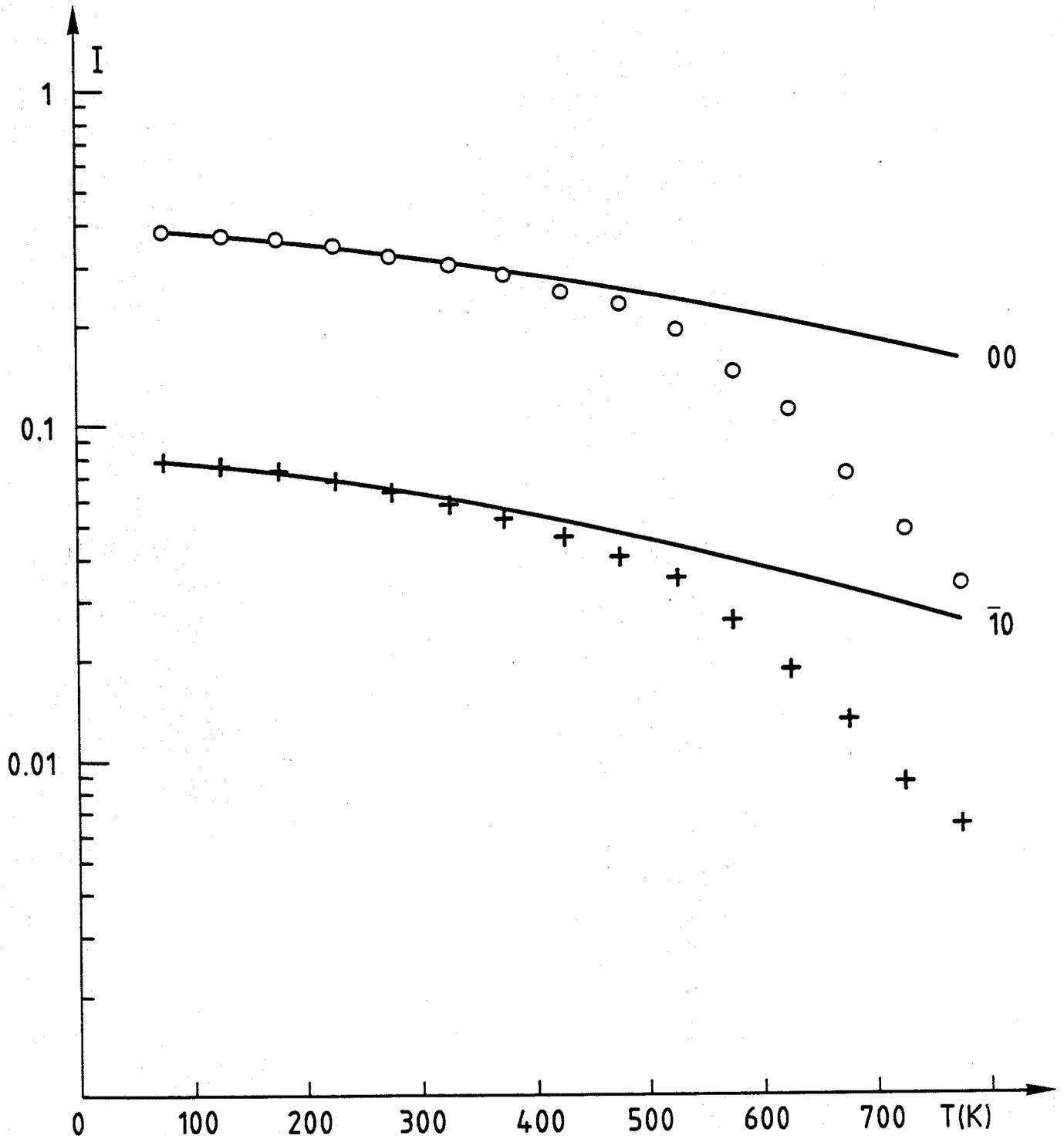


FIGURE 11 :Atténuation thermique des pics spéculaire et de diffraction élastiques sur Cu(113)

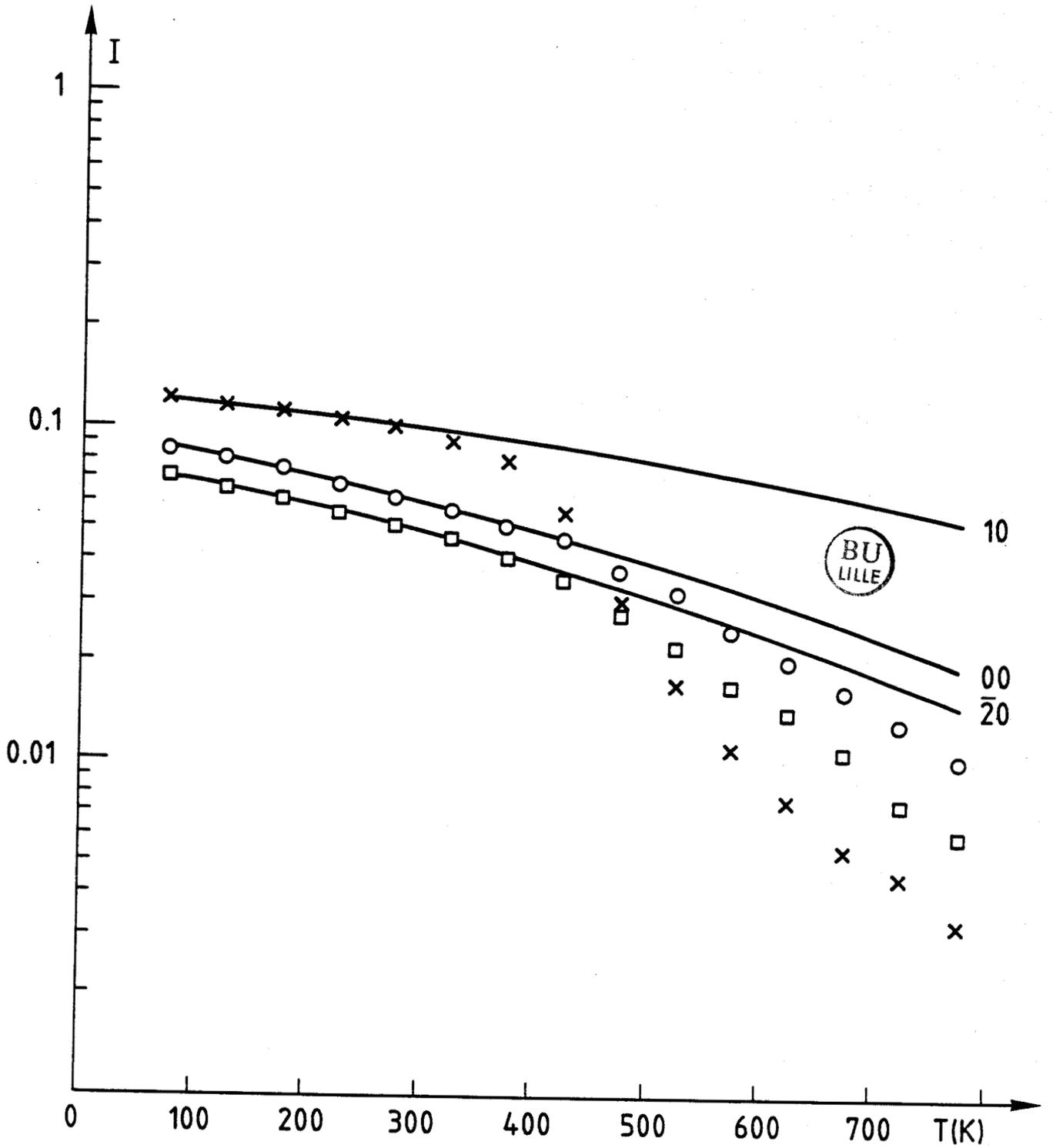


FIGURE 12 : Atténuation thermique des pics spéculaire et de diffraction sur Cu(115)

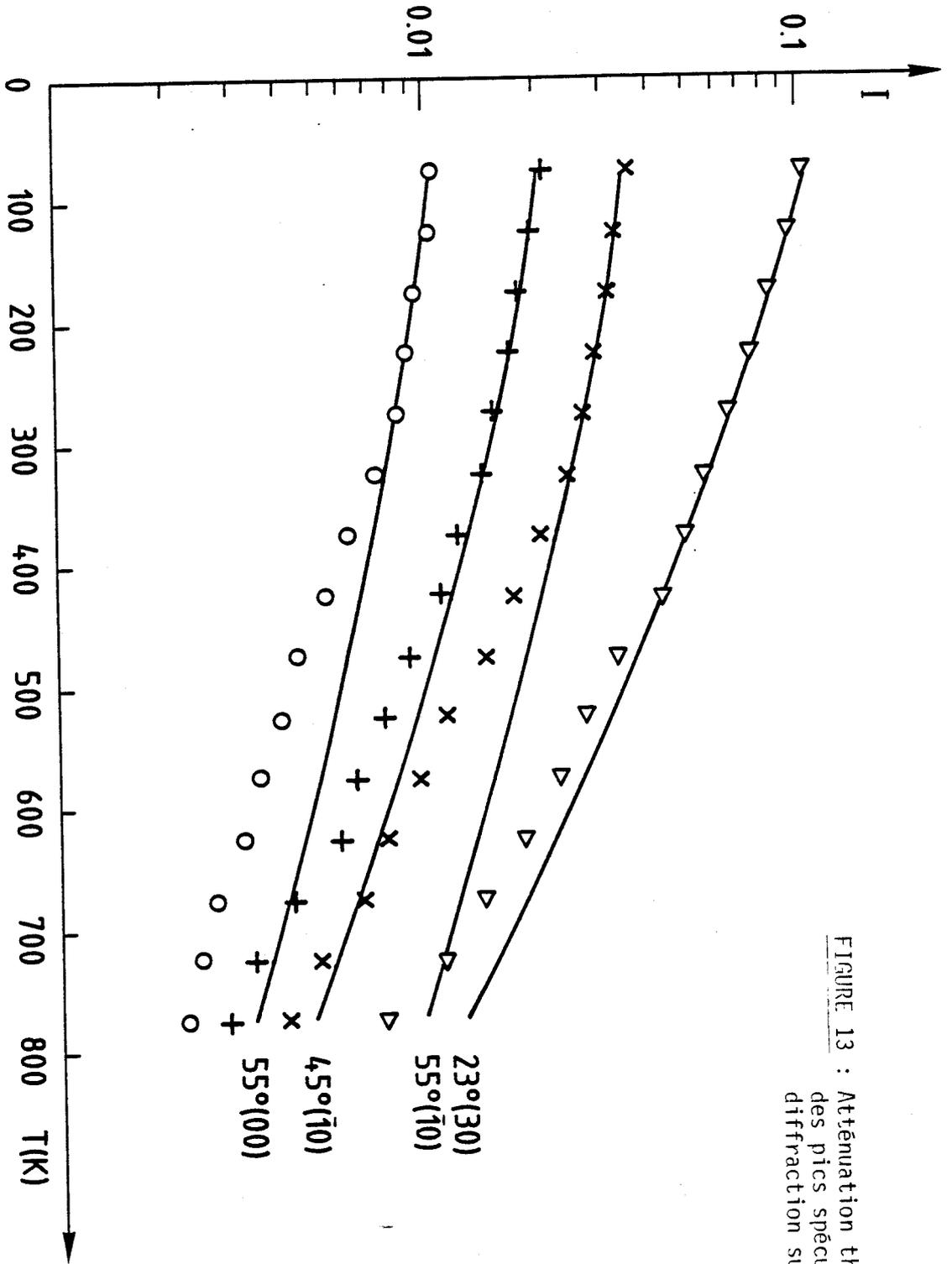


FIGURE 13 : Atténuation thermique des pics spéculaire et de diffraction sur Cu(117)

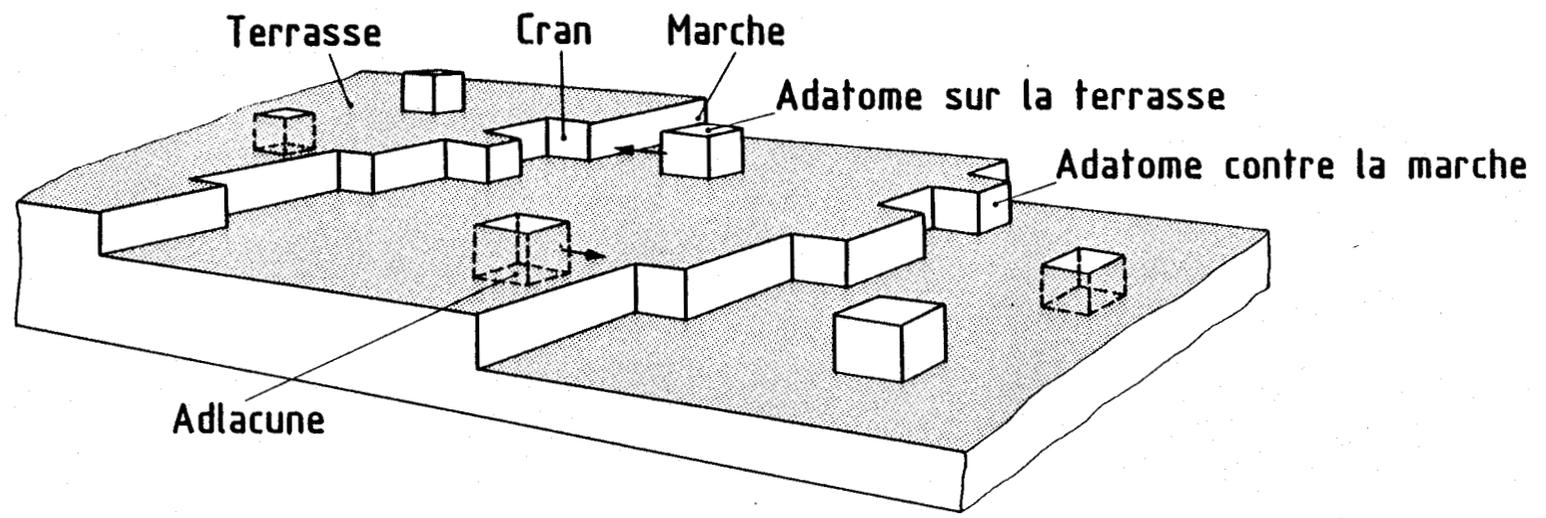


Fig. 14 - Exemple de défauts sur une face à marches



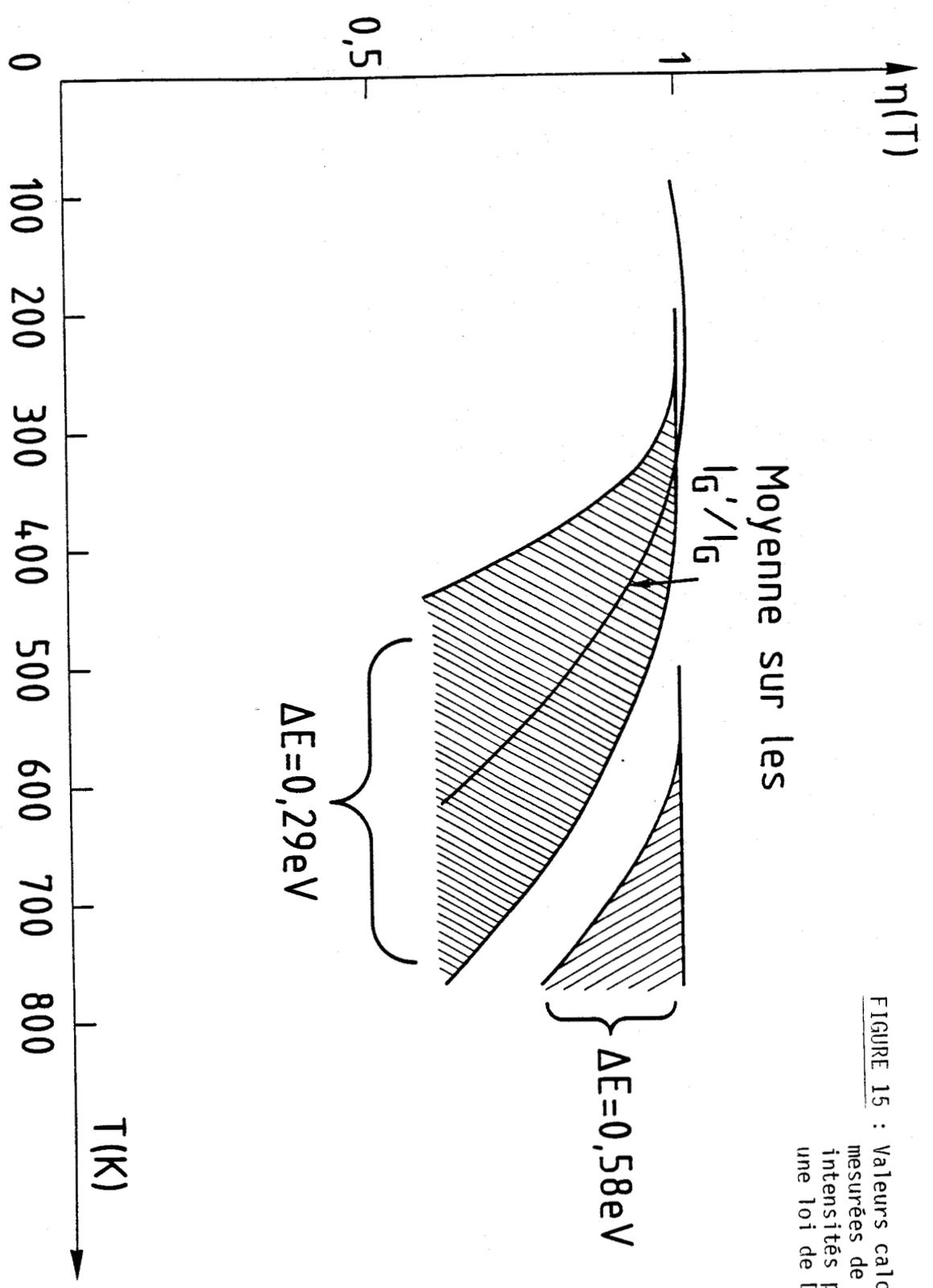


FIGURE 15 : Valeurs calculées et mesurées de l'écart des intensités par rapport à une loi de Debaye-Waller

BIBLIOGRAPHIE (Partie A)

- 1- R. CAMPARGUE, J. Phys. Chem. ,88(1984)4466.
- 2- N. PAPANICOLAOU, Thèse de 3ème Cycle, Université Paris XI, Orsay(1979).  
J. PERREAU, Thèse de 3ème Cycle, Université Paris XI, Orsay(1982).  
B. SALANON, Thèse d'Etat, Université Paris XI, Orsay(1985).
- 3- M. W. COLE, T. T. TSONG, Surf. Sci. 63(1977)619.  
C. SCHWARTZ; M. W. COLE, J. PLIVA, Surf. Sci. 75(1978)1.
- 4- C. KITTEL, Introduction to solid state physics (John Wiley, 1968).
- 5- A.MESSIAH, Mécanique quantique 2 (Dunod, Paris 1964).
- 6- N. CABRERA, V. CELLI and J. R. MANSON, Phys. Rev. Lett. 22(1969)346.
- 7- M. GELL-MANN and M. L. GOLDBERGER, Quantum Scattering Theory (Indiana University Press, Bloomington, Ind. , 1964).
- 8- N. GARCIA and N. CABRERA, Phys. Rev. B18(1978)576.
- 9- G. ARMAND and J. R. MANSON, Phys. Rev. Lett. 43(1979)1839.  
-G. ARMAND and J. R. MANSON, J. Physique 44(1983)473.
- 11-B. SALANON, G. ARMAND, J. PERREAU and J. LAPUJOLADE, Surf. Sci. 127(1983)135.
- 12-D. GORSE, B. SALANON, F. FABRE, A. KARA, J. PERREAU, G. ARMAND and  
J. LAPUJOLADE, Surf. Sci. 147(1984)611.
- 13-N. ESBJERG and J. K. NORSKOV, Phys. Rev. Lett. 45(1980)807.
- 14-D. R. HAMAN Phys. Rev. Lett. 46(1981)1227.  
E. WIMMER, A. J. FREEMAN, M. WEINERT, H. KRAKAMER, J. R. HISKES  
and A. M. KARO, Phys. Rev. Lett. 48(1982)1128.
- 15-R. HAYDOCK, Meeting of Surface Sci. Lille 1981.
- 16-F. HERMAN and S. SKILLMAN, Atomic Structure Calculation (Prentice Hall,  
Englewood Clifs, NJ, 1963).
- 17-E. CLEMENTI and C. ROETTI, At. Data Nucl. Data Tables 14(1974)177.
- 18-Y. TAKADA and W. KOHN, Phys. Rev. Lett. 54(1985)470.
- 19-G. ARMAND and J. R. MANSON, Surf. Sci. 80(1979)532.
- 20-A. C. LEVI and H. G. SUHL, Surf. Sci. 88(1979)133.
- 21-G. ARMAND and J. R. MANSON,
- 22-J. L. BEEBY, J. Phys. C4(1977)L359.
- 23-G. GARCIA-SANZ and G. ARMAND, Solid State Commun. 28(1978)79.
- 24-G. ARMAND, J. LAPUJOLADE and Y. LEJAY, in: Proc. 7th Intern. Vacuum,  
Congr. and 3rd Intern. Conf. on Solid Surfaces, Vienna, 1977, Ed. R.  
Dobrozemsky et al. p. 1361.
- 25-B. T. M. WILLIS, Acta Cryst. A25(1969)277.
- 26-J. PRAKASH and M. P. HEMKAR, Phys. Soc. Japan 36(1974)1608.

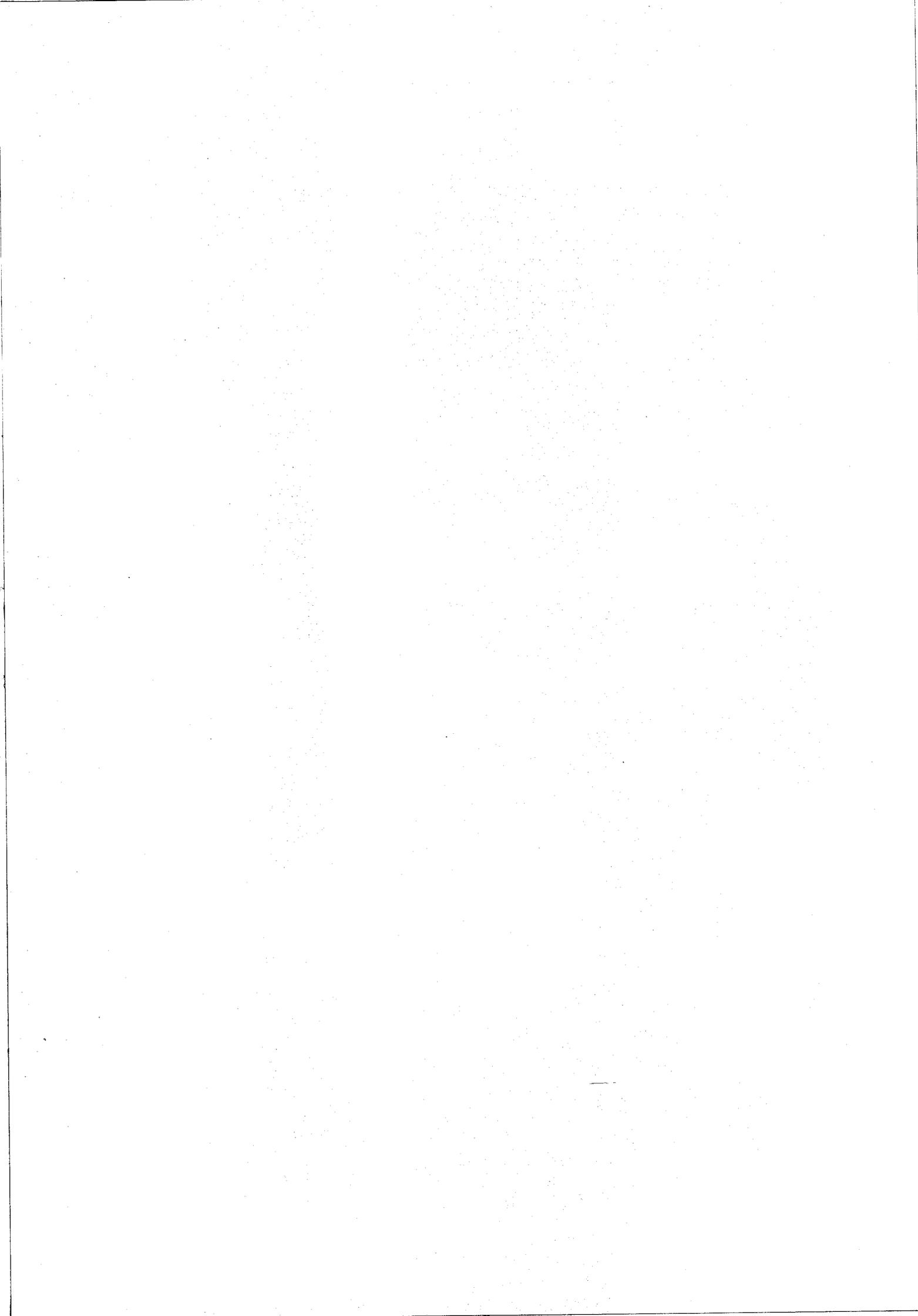
- 27-H. HOINKES, H. NAHR and H. WILSCH, Surf. Sci. 33(1972)516.  
G. ARMAND, J. LAPUJOLADE and Y. LEJAY, Surf. Sci. 63(1977)143.
- 28-N. GARCIA, A. A. MARADUDIN and V. CELLI, Phil. Mag. A45(1982)287.
- 29-W. K. BURTON, N. CABRERA and F. C. FRANK, Phil. Trans. Roy. Soc. London  
243A(1951)299.
- 30-P. WYNBLATT, Phys. Status Solidi 36(1969)797.
- 31-B. POELSEMA, R. L. PALMER, G. MECHTERSHEIMER and G. COMSA, Surf. Sci.117(1982)  
60.
- 32-H. WILSCH and K. H. RIEDER, J. Chem. Phys. 78(1983)7491.

PARTIE B

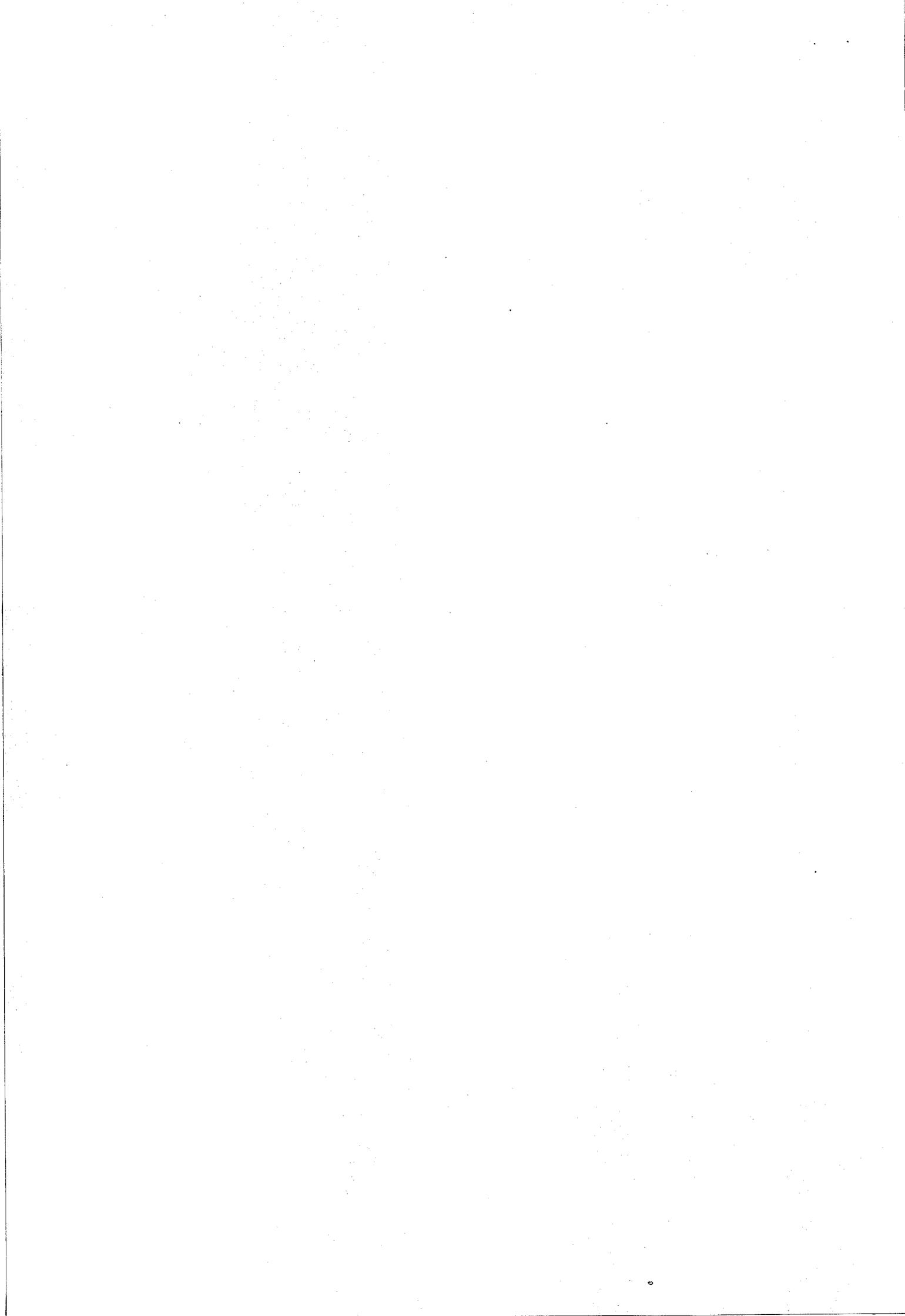
ETUDE THEORIQUE DE LA DIFFUSION D'ATOMES

NEUTRES PAR DES SURFACES

AVEC DES DEFAUTS ISOLES



**I - THEORIE GENERALE**



I.1) - FORMALISME

Nous considérons une surface périodique sur laquelle sont distribués des défauts dont la nature n'est pas précisée pour l'instant. Ces défauts peuvent être des lacunes, des molécules ou des atomes adsorbés...

Nous supposons l'ensemble dénué d'agitation thermique : nous traitons donc la diffusion élastique d'un atome par cette surface avec des défauts.

Soit  $V_T(\vec{R}, z)$  le potentiel d'interaction entre un atome incident et une surface avec des défauts.

Soit  $V_p(\vec{R}, z)$  un potentiel périodique, pouvant être le potentiel d'interaction entre un atome incident et la surface sans défauts. La variation de potentiel due à ceux-ci est :

$$\Delta V(\vec{R}, z) = V_T(\vec{R}, z) - V_p(\vec{R}, z) \quad (1)$$

ou

$$V_T(\vec{R}, z) = V_p(\vec{R}, z) + \Delta V(\vec{R}, z) \quad (2)$$

Nous allons traiter le problème en considérant  $\Delta V$  comme une perturbation. La solution à l'ordre 0 ( $\Delta V = 0$ ) est connue et est en fait la diffusion par le potentiel périodique  $V_p$ .

En posant

$$v(\vec{R}, z) = V_p(\vec{R}, z) - U(z)$$

où  $U(z)$  est le potentiel distordu (voir partie A, chap.II), la matrice  $T$  correspondant à ce système s'écrit :

$$T = \left[ v(\vec{R}, z) + \Delta V(\vec{R}, z) \right] + \left[ v(\vec{R}, z) + \Delta V(\vec{R}, z) \right] G_o^+ T \quad (3)$$

où  $G_o^+$  est l'opérateur de Green :

$$G_o^+ = [E_i - H_o + i \epsilon]^{-1} \quad , \quad H_o = - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(z)$$

Notons que  $U(z)$  est en général pris égal à la composante de Fourier d'ordre 0 de  $V_p(\vec{R}, z)$

Pour obtenir un développement de la matrice  $T$  en fonction des différentes puissances de  $\Delta V$ , nous utilisons une méthode dite de projection [1].

L'équation (3) peut s'écrire :

$$(1 - v G_o^+)T = v + \Delta V + \Delta V G_o^+ T$$

soit

$$T = (1 - v G_o^+)^{-1} (\Delta V + v) + (1 - v G_o^+ T)^{-1} \Delta V G_o^+ T \quad (4)$$

on pose :

$$h = (1 - v G_o^+)^{-1} v \quad \text{ou} \quad h = v + v G_o^+ h \quad (5)$$

et

$$1 = (1 - v G_o^+)^{-1} \Delta V \quad \text{ou} \quad 1 = \Delta V + v G_o^+ 1 \quad (6)$$

En itérant la deuxième équation (6) et en factorisant  $\Delta V$ , l'on montre aisément que  $1$  peut s'écrire :

$$1 = (1 + W G_o^+) \Delta V \quad (7)$$

où

$$W = v + W G_o^+ v \quad (5')$$

l'équation (4) de la matrice T s'écrit donc :

$$T = h + 1 + 1 G_o^+ T \quad (8)$$

en itérant cette dernière équation, on arrive à la forme développée suivante :

$$T = h + \left[ \sum_{n=0}^{\infty} (1 G_o^+)^n \right] 1 (1 + G_o^+ h) \quad (9)$$

Afin d'alléger l'écriture on pose :



$$Z^{(1)} = 1 (1 + G_o^+ h) \quad (10)$$

$$Z^{(2)} = 1 G_o^+ Z^{(1)} \quad (11)$$

et d'une manière générale

$$Z^{(n)} = 1 G_o^+ Z^{(n-1)} \quad (12)$$

il vient donc

$$T = h + \sum_{n=1}^{\infty} Z^{(n)} \quad (13)$$

Nous allons voir, tout d'abord, la signification physique de chacun des termes de l'équation (13) :

- h (ou W) défini par l'équation (5), ou(5') est la solution du problème de la diffusion de l'atome incident par le potentiel périodique  $V_p$ .

On peut montrer que h et W sont liés par la relation

$$({}_f h_1^+)^* = {}_f W_1 \quad (+ \text{ indiquant l'opérateur hermitique conjugué})$$

et que si l'élément de matrice  ${}_f v_1$  est réel, alors

$${}_f h_1 = {}_f W_1$$

leur solution est obtenue exactement par itération numérique de l'équation (5) et si nécessaire (5') comme indiqué dans la première partie.

Notons que pour des simplifications de calcul numérique, nous avons introduit l'écriture de l en fonction de W.

-  $Z^{(1)}$  est égal à

$$1(1 + G_o^+ h) = (1 + W G_o^+) \Delta V (1 + G_o^+ h)$$

$$\text{d'où } Z^{(1)} = \Delta V + W G_o^+ \Delta V + \Delta V G_o^+ h + W G_o^+ \Delta V G_o^+ h$$

Le premier terme ( $\Delta V$ ) représente une diffusion simple par un défaut. Les trois suivants représentent cette même diffusion précédé ou/et suivie par la diffraction par le réseau périodique (voir figure 1). En d'autres termes, c'est l'élément de matrice qui définit la diffusion simple sur un défaut + une diffusion multiple sur le réseau périodique.

-  $Z^{(2)}$  contient deux éléments de matrice  $\Delta V$ . Il correspond donc à une diffusion double sur le même défaut ou une diffusion simple sur deux défauts différents. Ces diffusions sont précédées ou/et suivies, ou/et entrecoupées par la diffraction sur le réseau périodique (figure 1).

- Finalement  $Z^{(n)}$ , contenant  $n$  éléments de matrice  $\Delta V$ , représente  $n$  diffusions sur le même défaut, plus  $(n - 1)$  diffusions sur le même défaut avec une diffusion simple sur un défaut différent..., plus  $n$  diffusions sur  $n$  défauts différents. Ces diffusions diverses sont précédées ou/et suivies, ou/et entrecoupées de diffraction par le réseau périodique.

#### I.2) - ELEMENT DE MATRICE $Z^{(i)}$

Du fait de la brisure de symétrie due à la présence de défauts, l'espace réciproque (ou des vecteurs d'onde  $\vec{K}$  parallèles à la surface) devient un continuum. Tous les canaux dans le continuum sur  $\vec{K}$  sont disponibles pour la diffusion de la particule incidente. Il y a donc possibilité de diffusion dans un canal de diffraction (diffusion cohérente) ou hors de ceux-ci (diffusion incohérente). Pour introduire ce continuum sur  $\vec{K}$ , nous considérons une surface de dimensions  $L_X$ ,  $L_Y$ . Les fonctions d'onde  $e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}}$  normalisées sont alors :

$$\phi_R = \frac{1}{(L_X L_Y)^{1/2}} |e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \rangle$$

avec :

$$\vec{K} \left( \frac{2\pi n_x}{L_X}, \frac{2\pi n_y}{L_Y} \right) \text{ où } n_x \text{ et } n_y \text{ sont des entiers.}$$

Pour revenir à la surface infinie, on prendra la limite  $L_X$  et  $L_Y \rightarrow \infty$ . Dans ces conditions, le projecteur des états  $\vec{K}$ , ainsi que les états propres de  $H_0$  ( $\phi_p$  continu,  $\phi_n$  états liés) s'écrit :

$$P = \frac{1}{4\pi^2} \int d\vec{K} |e^{i \cdot \vec{K} \cdot \vec{R}} \rangle \langle e^{i \cdot \vec{K} \cdot \vec{R}}| \left[ \int_0^\infty dp |\phi_p(z)\rangle \langle \phi_p(z)| + \sum_n |\phi_n(z)\rangle \langle \phi_n(z)| \right] \quad (14)$$

L'élément de matrice  $l$  (équation 7) s'écrit, entre un état initial  $(\vec{K}_m, p_m)$  et un état final  $(\vec{K}_f, p_f)$  :

$$\begin{aligned} \langle \vec{K}_f | l | \vec{K}_m \rangle (p_f, p_m) &= \langle \vec{K}_f | \Delta V | \vec{K}_m \rangle (p_f, p_m) + \frac{1}{4\pi^2} \int d\vec{K} \left[ \int dp \frac{\langle \vec{K}_f | W_{\vec{K}}^+(p_f, p) \Delta V | \vec{K}_m \rangle (p, p_m)}{E_i - \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K}|^2 - e_p + i\epsilon} \right. \\ &\quad \left. + \sum_n \frac{\langle \vec{K}_f | W_{\vec{K}}^+(p_f, n) \Delta V | \vec{K}_m \rangle (n, p_m)}{E_i - \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K}|^2 - e_n + i\epsilon} \right] \end{aligned} \quad (15)$$

où  $e_p$  et  $e_n$  sont les énergies propres de  $H_0$  respectivement pour les états du continu et les états liés.

$E_{i,m}$  : l'énergie et la masse de la particule incidente.

$\langle \vec{K}_f | W_{\vec{K}}^+(p_f, p_n) \rangle$  n'a de valeurs non nulle que pour les états tel que :

$$\vec{K}_f = \vec{K} + \vec{G}$$

$\vec{G}$  étant un vecteur du réseau réciproque correspondant au réseau du potentiel périodique  $V_p$ .

Il s'écrira donc :

$$\begin{aligned}
 \vec{K}_f^{-1} \vec{K}_m^+ (p_f, p_m) &= \vec{K}_f^{-1} \vec{K}_m^+ \Delta V^+ (p_f, p_m) + \frac{1}{4} \frac{\Sigma}{\vec{G}} \int dp \frac{\vec{K}_f^{-1} W_{\vec{K}_f \vec{G}}^+ (p_f, p) \vec{K}_f^{-\vec{G}} \Delta V_{\vec{K}_m}^+ (p, p_m)}{p^2 \vec{K}_f - \vec{G} - p^2 + i} \\
 &+ \sum_n \frac{K_f W_{\vec{K}_f - \vec{G}}^+ (p_f, n) \vec{K}_f^{-\vec{G}} \Delta V_{\vec{K}_m}^+ (n, p_m)}{p_{\vec{K}_f - \vec{G}}^2 + \Omega_n^2}
 \end{aligned}
 \tag{15'}$$

Dans cette expression, les éléments de matrice sont transformés en éléments sans dimension en les multipliant par  $4 A^2 = 4 \left( \frac{2m}{k^2 \chi^2} \right)$  avec  $\chi$  l'exposant de l'exponentielle représentant la partie répulsive du potentiel distordu ( $e^{-2\chi z}$ ). De même pour les énergies :

$$\begin{aligned}
 p^2 &= ep A^2 \\
 \Omega_n^2 &= |en| A^2 \\
 \text{et } p_{\vec{K}_f - \vec{G}}^2 &= \frac{|\vec{k}_i|^2 - |\vec{K}_f - \vec{G}|^2}{\chi^2}
 \end{aligned}$$



$k_i$  étant le vecteur d'onde incidente

Le deuxième terme dans  $Z^{(1)}$  est  $1 G_o^+ h$ , il s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \vec{K}_f^{-1} G_o^+ h_{\vec{K}_m}^+ (p_f, p_n) &= \frac{1}{4} \frac{\Sigma}{\vec{G}} \int_0^\infty dp \frac{\vec{K}_f^{-1} \vec{K}_m^+ \vec{G}^+ (p_f, p) \vec{K}_m^+ h_{\vec{K}_m}^+ (p, p_m)}{p_{\vec{K}_m + \vec{G}}^2 - p^2 + i\epsilon} \\
 &+ \sum_n \frac{\vec{K}_f^{-1} \vec{K}_m^+ \vec{G}^+ (p_f, n) \vec{K}_m^+ h_{\vec{K}_m}^+ (n, p_m)}{p_{\vec{K}_m + \vec{G}}^2 + \Omega_n^2}
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

Il faudra donc calculer un certain nombre d'élément de matrice  $l$  pour calculer le terme  $l G_o^+ h$ . L'on remarque que la sommation continue sur  $\vec{K}$  a laissé place à une sommation discrète sur le réseau réciproque  $\vec{G}$ . Ceci est dû au fait que  $l$ , comme on le voit bien sur l'expression (15'), contient la diffusion simple par un défaut suivie de diffraction sur le système de vecteurs d'onde  $\vec{K}_f - \vec{G}$ .  $l G_o^+ h$  contient les termes pour lesquels une diffraction préalable à la diffusion sur un défaut se produit.

Il n'en va pas de même pour  $Z^{(2)}$  et  $Z^{(i)}$  d'une manière générale.  $Z^{(2)}$  s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \vec{K}_f Z_{\vec{K}_m}^{(2)}(p_f, p_m) &= \frac{1}{4} \frac{S}{4\pi^2} \int d\vec{K} \\
 & \int dp \frac{\vec{K}_f l \vec{K}(p_f, p) \vec{K} Z_{\vec{K}_m}^{(1)}(p, p_m)}{p_K^2 - p^2 + i\epsilon} \\
 & \sum_n \frac{\vec{K}_f l \vec{K}(p_f, n) \vec{K} Z_{\vec{K}_m}^{(1)}(n, p_m)}{p_K^2 + \Omega_n^2}
 \end{aligned}
 \tag{17}$$

où  $S = L_x L_y = S_c N$  ;  $S_c$  surface de la cellule unité du réseau périodique correspondant à  $V_p$

$$p_K^2 = \frac{k_i^2 - K^2}{\chi^2}$$

I.3) - COEFFICIENT DE REFLEXION  $\vec{K}_f R_{\vec{K}_i}^+$  :

Ce coefficient donne le rapport de l'intensité diffusée dans l'onde  $e^{i\vec{K}_f \cdot R}$   $e^{i\vec{K}_z \cdot z}$  à l'intensité incidente. la conservation d'énergie cinétique donne :  $K_f^2 + (k_f^z)^2 = K_i^2 + (k_i^z)^2 = k^2$ .

Ce coefficient de réflexion est proportionnel au module carré de la matrice T. On remplace T par F, élément de matrice sans dimension

$$F = 4 A^2 T$$

- diffusion cohérente :

pour le pic spéculaire :  $\vec{K}_f = \vec{K}_i$

$$\vec{K}_i^R \vec{K}_i^R = \left| 1 - \frac{i\pi}{4p_i} \vec{K}_i^F \vec{K}_i^F (p_i, p_i) \right|^2 \quad (18)$$

pour un pic diffracté :  $\vec{K}_f = \vec{K}_i + \vec{g}$

$$\vec{K}_{i+g}^R \vec{K}_i^R = \frac{\pi^2}{16 p_i p_g} \left| \vec{K}_{i+g}^F \vec{K}_i^F (p_{K_i+g}, p_i) \right|^2 \quad (19)$$

les défauts pouvant être régulièrement positionnés sur la surface (par exemple en structure P 2 x 2) l'ensemble des vecteurs du réseau réciproque correspondant, noté  $\vec{g}$ , peut être différent de  $\vec{G}$ .



- diffusion incohérente :  $\vec{K}_f \neq \vec{K}_i + \vec{g}$

On définit le coefficient de réflexion différentiel (annexe B)

par :

$$\frac{d(\vec{K}_f^R \vec{K}_i^R)}{d\Omega} = \frac{\pi^2}{16} \left| \vec{K}_f^F \vec{K}_i^F (p_f, p_i) \right|^2 \times \frac{1}{\cos \theta_i \left| \frac{\vec{G}_1}{x} \right| \left| \frac{\vec{G}_2}{x} \right|} \quad (20)$$

où  $\vec{G}_1$  et  $\vec{G}_2$  sont deux vecteurs formant une base dans l'espace réciproque G.

Le faisceau incident est composé d'atomes qui diffusent indépendamment les uns des autres. Le paquet d'ondes correspondant à un atome diffuse sur une portion de la surface sur laquelle existe une configuration de défauts, Chaque atome voit ainsi une configuration différente. L'intensité résultante sera donc égale à la moyenne sur toutes les configurations possibles de défauts de l'intensité calculée pour une particule.

En explicitant on a donc :

pour le spéculaire

$$\vec{K}_i R_{K_i}^{\vec{}} = \langle |1 - i \frac{\pi}{4 p_i} (\vec{K}_i h_{K_i}^{\vec{}}(p_i, p_i) + \sum_n^{(n)} \vec{K}_i z_{K_i}^{\vec{}}(p_i, p_i))|^2 \rangle$$

soit,

$$\vec{K}_i R_{K_i}^{\vec{}} = \vec{K}_i R_{K_i}^{\circ} + \left[ -i \frac{\pi}{4 p_i} \sum_n \langle \vec{K}_i z_{K_i}^{(n)} \rangle + C.C \right]$$

$$\frac{\pi^2}{16 p_i^2} \left\{ \left[ \vec{K}_i h_{K_i}^* \langle \sum_n \vec{K}_i z_{K_i}^{(n)} \rangle + C.C \right] + \langle \sum_n |\vec{K}_i z_{K_i}^{(n)}|^2 \rangle \right\} \quad (21)$$

pour un pic diffracté :

$$\vec{K}_{i+g} R_{K_i}^{\vec{}} = \frac{\pi^2}{16 p_i p_g} \left| \vec{K}_{i+g} h_{K_i}^{\vec{}}(p_g, p_i) + \langle \sum_n \vec{K}_{i+g} z_{K_i}^{(n)}(p_g, p_i) \rangle \right|^2$$

soit

$$\vec{K}_{i+g} R_{K_i}^{\vec{}} = \vec{K}_{i+g} R_{K_i}^{\circ} + \frac{\pi^2}{16 p_i p_g} \left[ \vec{K}_{i+g} h_{K_i}^* \langle \sum_n \vec{K}_{i+g} z_{K_i}^{\vec{}}(p_g, p_i) \rangle + C.C \right]$$

$$+ \langle \left| \sum_n \vec{K}_{i+g} z_{K_i}^{(n)}(p_g, p_i) \right|^2 \rangle \quad (22)$$

où  $\vec{K}_i + z \vec{K}_i^0$  est le coefficient de réflexion donné par le potentiel périodique  $V_p$ .

pour l'incohérent :

$$\frac{d(K_f \vec{K}_i^R)}{d\Omega} = \frac{\pi^2}{16} \left\langle \left| \sum_n \vec{K}_f z \vec{K}_i^R (p_f, p_i) \right|^2 \right\rangle \frac{N}{\cos \theta_i \left| \frac{\vec{G}_1}{\chi} \right| \left| \frac{\vec{G}_2}{\chi} \right|}$$

On remarque dans les équations (21) et (22) que le résultat final est égal à l'intensité dans le canal de diffraction par le réseau périodique + une correction. Pour calculer celle-ci il est nécessaire de calculer deux types de termes :

- les moyennes sur la distribution des impuretés des termes tels que  $z^{(n)}$ , soit  $\langle z^{(n)} \rangle$ .
- les moyennes sur des termes croisés du type  $z^{(m)} z^{(n)}$  soit  $\langle z^{(m)} z^{(n)} \rangle$  provenant de  $\langle \left| \sum_n z^{(n)} \right|^2 \rangle$

Le modèle ainsi présenté est universel dans le sens où aucun choix n'a encore été fait concernant le type de défauts, le type de potentiel d'interaction  $V_p$ , et le potentiel entre atome incident et défaut. De même la distribution des défauts sur la surface n'a pas été précisée.

Avant de préciser le problème par le choix des divers potentiels et de la distribution, il est utile d'analyser qualitativement l'influence des états liés lorsque les conditions de résonance sont satisfaites.

I.4) - RESONANCE AVEC LES ETATS LIES :

On considère deux types de résonances avec les états liés du potentiel. La première qu'on appellera résonance cohérente : la particule entre en résonance par diffraction sans collision sur les défauts, un vecteur  $\vec{K}_i + \vec{G}$  satisfait aux conditions de résonance avant de sortir dans un canal  $G'$  ( $\vec{K}_f = \vec{K}_i + \vec{G}'$ ). Ceci a été présenté dans la partie A. Ce type de résonance est contenu dans  $W$  et  $h$ . Le profil de cette résonance peut être modifié par la diffusion sur les défauts. Le deuxième type de résonance qu'on appellera incohérente, est contenu dans  $l$  ou  $l G_o^+$   $h$  eq(15') et (16).

Pour une incidence donnée  $\vec{k}_i$ , il existe toujours un canal de sortie  $\vec{k}_f$  et un vecteur  $\vec{G}$  tel que :

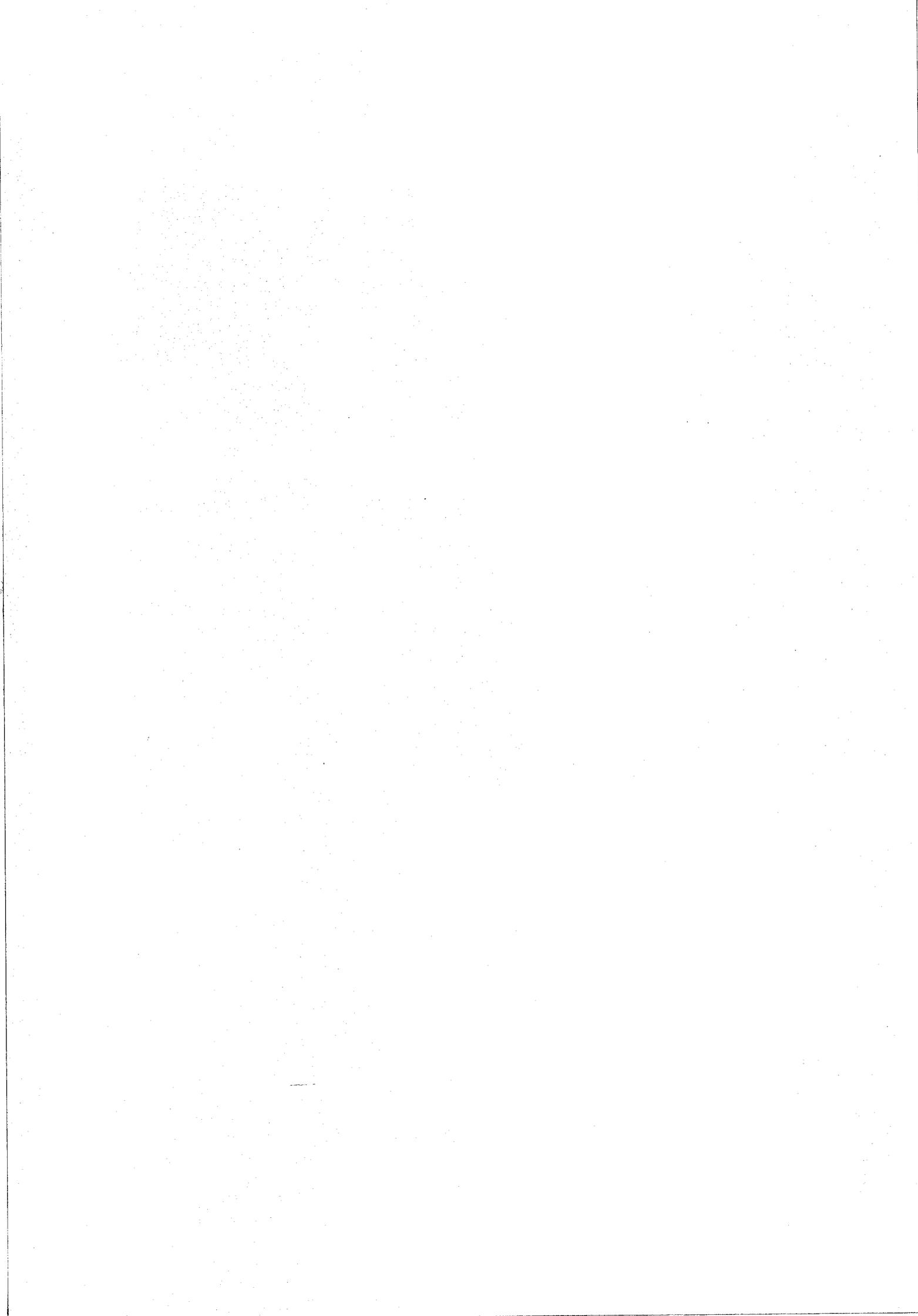
$$\frac{|\vec{k}_i|^2 - |\vec{K}_f - \vec{G}|^2}{\chi^2} + \Omega_n^2 = 0$$

où  $\vec{K}_f \neq \vec{K}_i + \vec{G}'$

La particule entre en résonance par collision sur un défaut et sort par diffraction. Le diagramme d'Ewald fig. (2) donne le lien des vecteur  $\vec{K}_f$  satisfaisant à cette condition. Ceci se traduit par des accidents dans le fond continu.

Ces processus ne seront pas étudiés dans ce qui suit, on supposera que l'on se place dans des conditions d'incidence et de réflexion excluant les résonances cohérentes ou incohérentes.

**II - DIFFUSION PAR DES DEFAUTS  
DE MEME TYPE ET DISPOSES SUR SITES**



II.1) - PERTURBATION A PARTIR DU RESEAU SANS DEFAUTS

Avec l'hypothèse d'additivité des potentiels, le potentiel total  $V_T$  s'écrit :

$$V_T = V_p + \sum_{NA} v_n^{(A)}$$

avec  $V_p$  le potentiel de la surface sans défauts.

$v_n^{(A)}$  est le potentiel d'un défaut de type A sur le site n et NA leur nombre. Le potentiel de perturbation est donc

$$\Delta V = \sum_{NA} v_n^{(A)}$$

l'élément de matrice  $\Delta V$  entre un état initial m et un état final f s'écrit :

$$\vec{k}_f \Delta V_{K_m}^{\vec{k}_f} (p_f, p_m) = \frac{1}{S} \langle e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{R}} \phi_{p_g}(z) | \Delta V(\vec{R}, z) | \phi_m(z) e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{R}} \rangle$$

soit :

$$\vec{k}_f \Delta V_{K_m}^{\vec{k}_f} (p_f, p_m) = \frac{1}{N S_c} \sum_{NA} \int_{-\infty}^{+\infty} dz \phi_f(z) \phi_m^*(z) \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{R} e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{R}} v_n^{(A)}(\vec{R}, z) e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{R}} \quad (23)$$

si  $R_n$  est la position du défaut n, l'équation (23) s'écrit par changement de variables :

$$\vec{k}_f \Delta V_{K_m}^{\vec{k}_f} (p_f, p_m) = \frac{1}{N} \sum_{NA} \exp \left[ i(\vec{k}_m - \vec{k}_f) \cdot R_n \right] \vec{k}_f \Delta V_{K_m}^{\vec{k}_f} (p_f, p_m)_n^{(A)} \quad (24)$$

avec :

$$\vec{K}_f \Delta \vec{V}_{K_m} (p_f, p_m) = \frac{1}{S_c} \int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{R} \phi_f(z) \phi_m^*(z) e^{i(\vec{K}_m - \vec{K}_f) \cdot \vec{R}} V_n^{(A)}(R, z) \quad (24')$$

A ce stade, on suppose que tous les défauts sont de même type :

$$V_n^{(A)}, v_n^{(A)} = v_0$$

où  $v_0$  est le potentiel induit par une impureté dans un site fixé. On suppose en outre que l'ensemble des sites possibles pour les défauts présente une périodicité multiple de celle du substrat par exemple  $C2 \times 2, P2 \times 2 \dots P1 \times 1$ . Le réseau réciproque correspondant sera noté  $\vec{g}$ , celui du substrat sera noté  $\vec{G}$ .  $S_A$  sera l'aire de la cellule unité du 1<sup>er</sup> réseau.

On pose :

$$\vec{R}_n = \vec{R}_N + \vec{r}_A$$

où  $\vec{R}_N$  est un noeud du réseau périodique de localisation des défauts et  $\vec{r}_A$  un déplacement du défaut n par rapport à ce noeud ( le défaut peut se placer par exemple au centre d'une cellule du substrat).  $\vec{r}_A$  sera le même pour tous les défauts du type (A).

L'équation (24) s'écrit donc :

$$\vec{K}_f \Delta \vec{V}_{K_m} (p_f, p_m) = \vec{K}_f C_{K_m} \vec{K}_f \Delta \vec{V}_{K_m} (p_f, p_m) \quad (26)$$

où

$$\vec{K}_f \vec{C}_{K_m}^{\vec{A}} = e^{i(\vec{K}_m - \vec{K}_f) \cdot \vec{r}_A} \sum_{NA} \exp i(\vec{K}_m - \vec{K}_f) \cdot \vec{R}_N \quad (27)$$

avec

$$\forall \vec{g}, \vec{g}' : \vec{K}_{f+\vec{g}} \vec{C}_{K_m+\vec{g}}^{\vec{A}} = \vec{K}_f \vec{C}_{K_m}^{\vec{A}} \quad (28)$$

Soit  $x_n$  une variable prenant la valeur 0 si le site n est non occupé par un défaut et 1 dans le cas contraire.

L'équation (27) s'écrit donc :

$$\vec{K}_f \vec{C}_{K_m}^{\vec{A}} = \frac{1}{N} e^{i(\vec{K}_m - \vec{K}_f) \cdot \vec{r}_A} \sum_{n=1}^{N^*} x_n \exp i(\vec{K}_m - \vec{K}_f) \cdot \vec{R}_n \quad (29)$$

avec  $N^*$  est le nombre total des sites possibles pour les défauts on a :

$$NS_c = N^* S_A$$



où  $S_c$  est l'aire de cellule unité et  $S_A$  l'aire de celle du réseau des défauts.

Pour des raisons de simplicité, on propose l'écriture condensée des éléments de matrice suivante :

$$\text{soit } A \text{ un opérateur : } \vec{K}_f \vec{A}_{K_m}^{\vec{A}} (p_f, p_m) = \vec{K}_f \vec{A}_m$$

Munis des expressions (26) et (28) réécrivons  $l$  et  $lG_o^h$  à partir des équations (15') et (16) (et en utilisant (28)) :

$$f_i^l = \vec{K}_f \vec{C}_{K_i}^{\vec{A}} f_i^l$$

avec

$$f_m^{\sim 1} = f_m^{\Delta v} + \frac{1}{4} \frac{\Sigma}{G} \left| \int dp \frac{f_f^W f_{f-G}^{-G} f_{f-G}^{-G} \Delta v_m}{p_{K_{f-G}}^2 - p^2 + i\varepsilon} \right. \\ \left. + \frac{f_f^W f_{f-G}^{-G} f_{f-G}^{-G} \Delta v_m}{p_{K_{f-G}}^2 + \omega_n^2} \right.$$

$$\text{et } f_m^{(1Gh)} = K_f^{\rightarrow} C_m^{\rightarrow} (\tilde{1G}_o^+ h)_m \quad (31)$$

ainsi,  $Z^{(1)}$  s'écrit :

$$f_m^{Z(1)} = K_f^{\rightarrow} C_m^{\rightarrow} f_m^{Z(1)} \quad (32)$$

$$\text{avec } f_m^{Z(1)} = f_m^{\sim 1} + f_m^{(\tilde{1G}_o^+ h)_m} \quad (33)$$

L'élément  $Z^{(1)}$  est indépendant de la distribution il ne dépend que du potentiel induit par les défauts et du potentiel périodique.  $Z^{(1)}$  est donc égal au produit d'un facteur de forme  $Z^{(1)}$  par un facteur de structure C.

Pour des termes  $(Z^{(i)})$ , d'ordre supérieur à 1, cette factorisation n'est pas possible.

Nous nous proposons maintenant de calculer les valeurs moyennes des termes qui entrent dans le calcul des intensités cohérentes ou dans le coefficient de réflexion différentiel.

on a :

$$\langle f_i^{Z(1)} \rangle = \langle K_f^{\rightarrow} C_i^{\rightarrow} \rangle f_i^{Z(1)} \quad (34)$$

$$\begin{aligned} \langle \vec{K}_f \vec{C}_f \vec{K}_i \vec{C}_i \rangle &= \frac{e^{i(\vec{K}_i - \vec{K}_f) \cdot \vec{r}_A}}{N} \sum_{N^*} e^{i(\vec{K}_i - \vec{K}_f) \cdot \vec{R}_n} \langle x_n \rangle \\ &= \theta \frac{S_c}{S_A} \sum_{\vec{g}} \delta_{\vec{K}_i - \vec{K}_f - \vec{g}} e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}_A} \end{aligned} \quad (35)$$

car  $\langle x_n \rangle = \theta$  taux de couverture en défauts. Ceci est vrai quelle que soit la distribution de ceux-ci sur les sites.  $S_A$  est l'aire de la cellule unité du réseau périodique des sites possibles pour les défauts.

Le terme  $\langle Z^{(1)} \rangle$  ne donne donc que de l'amplitude sur  $\vec{g}$ .

$Z^{(2)}$  s'écrit, d'une manière condensée :

$$\begin{aligned} \vec{Z}_f \vec{Z}_i^{(2)}(p_f, p_i) &= \frac{S}{4\pi^2} \int d\vec{K} \vec{K}_f \vec{C}_f \vec{K} \vec{C}_i \vec{K}_i L^{(2)}(K_f, K, K_i, p_f, p_i) \\ \text{avec } L(\vec{K}_f, \vec{K}, \vec{K}_i, p_f, p_i) &= \frac{1}{4} \int dp \frac{\vec{K}_f \vec{1}_K(p_f, p) \vec{K} \vec{Z}_i^{(1)}(p, p_i)}{p_K^2 - p^2 + i\epsilon} \quad (36) \\ &+ \sum_n \frac{\vec{K}_f \vec{1}_K(p_f, n) \vec{K} \vec{Z}_i^{(1)}(n, p_i)}{p_K^2 + \Omega_n^2} \quad (37) \end{aligned}$$



Le calcul de  $\langle Z^{(2)} \rangle$  revient à celui de  $\langle \vec{K}_f \vec{C}_f \vec{K} \vec{C}_i \vec{K}_i \rangle$  :

$$\langle \vec{K}_f \vec{C}_f \vec{K} \vec{C}_i \vec{K}_i \rangle = \frac{e^{i(\vec{K}_i - \vec{K}_f) \cdot \vec{r}_A}}{N^2} \sum_{N_1}^* \sum_{N_2}^* e^{i(\vec{K} - \vec{K}_f) \cdot \vec{R}_{N_1}} e^{i(\vec{K}_i - \vec{K}) \cdot \vec{R}_{N_2}} \langle x_1 x_2 \rangle \quad (38)$$

Afin de faire apparaître la composante à longue distance de la corrélation  $\langle x_1 x_2 \rangle$ , on écrit

$$\begin{aligned} \langle \vec{K}_1 \vec{C}_1 \vec{K} \vec{C}_i \vec{K}_i \rangle &= \frac{e^{i(\vec{K}_i - \vec{K}_f) \cdot \vec{r}_A}}{N^2} \left[ \sum_{N_1}^* \sum_{N_2}^* e^{i(\vec{K} - \vec{K}_f) \cdot \vec{R}_{N_1}} e^{i(\vec{K}_i - \vec{K}) \cdot \vec{R}_{N_2}} \langle x_1 x_2 \rangle - \langle x_1 x_2 \rangle \right] \\ &+ \theta^2 \left( \sum_{N_1}^* e^{i(\vec{K} - \vec{K}_f) \cdot \vec{R}_{N_1}} \right) \left( \sum_{N_2}^* e^{i(\vec{K}_i - \vec{K}) \cdot \vec{R}_{N_2}} \right) \end{aligned} \quad (39)$$

La somme double se transforme aisément en :

$$\sum_{N_1^*} e^{i(K_i - K_g)R_{N_1}} \sum_{N_2^*} e^{iK_f(R_{N_1} - R_{N_2})} e^{i(k(R_{N_2} - R_{N_1}))(\langle x_1, x_2 \rangle - \langle x_1 \rangle \langle x_2 \rangle)}$$

Dans la somme sur  $N_2^*$  apparaît la distance  $(R_{N_1} - R_{N_2})$ . Cette somme ne dépend pas du point  $R_{N_1}$  choisi si l'on admet un processus stationnaire et, est égale à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation que nous noterons  $TF^{(2)}(\vec{K}_f, \vec{K})$  Dans ces conditions :

$$\langle \vec{K}_f C_{\vec{K}} \vec{K} C_{\vec{K}_i} \rangle = e^{i(\vec{K}_i - \vec{K}_f) r_A} \quad (40)$$

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{N} \frac{S_c}{S_A} \sum_{\vec{g}} \delta_{\vec{K}_i - \vec{K}_f - \vec{g}} TF^{(2)}(\vec{K}_f, \vec{K}) \\ & + \frac{\theta^2}{N^2} \frac{4\pi^2}{S_A} \sum_{\vec{g}_1} \delta(\vec{K} - \vec{K}_f - \vec{g}_1) \\ & \sum_{\vec{g}_2} \delta(\vec{K}_i - \vec{K} - \vec{g}_2) \end{aligned} \right|$$

il vient alors :

$$\langle \vec{K}_f Z_{\vec{K}_i}^{(2)}(\vec{p}_f, \vec{p}_i) \rangle = \sum_{\vec{g}} \delta_{\vec{K}_i - \vec{K}_f - \vec{g}} e^{i\vec{g} r_A} \quad (41)$$

$$\left. \begin{aligned} & \frac{S_c}{S_A} \frac{S_c}{4\pi^2} \int d\vec{K} TF^{(2)}(\vec{K}_f, \vec{K}) L^{(2)}(\vec{K}_f, \vec{K}, \vec{K}_i, \vec{p}_f, \vec{p}_i) + \\ & \theta^2 \left( \frac{S_c}{S_A} \right)^2 \sum_{\vec{g}} L^{(2)}(\vec{K}_f, \vec{K}_i, \vec{g} + \vec{g}', \vec{K}_i, \vec{p}_f, \vec{p}_i) \end{aligned} \right|$$

Le terme  $\langle Z_{\vec{K}_i}^{(2)} \rangle$  n'a donc de valeurs non nulles que pour les pics de diffraction. Il contient deux contributions l'une dépendant de la transformée de Fourier de la fonction de corrélation, l'autre proportionnelle à  $\theta^2$ .

En procédant de la même façon on montre que  $\langle Z_i^{(3)} \rangle$  n'a aussi de valeurs non nulles que pour les pics de diffraction et est composé de deux termes. Le premier dépend de la transformée de Fourier de la fonction de corrélation à 3 corps :

$$\text{TF}^{(3)}(\vec{K}_f, \vec{K}_3, \vec{K}_2) = \frac{1}{N_2^*} \frac{1}{N_3^*} \left[ \langle x_1 x_2 x_3 \rangle - \langle x_1 \rangle \langle x_2 \rangle \langle x_3 \rangle \right] \exp i \left( \vec{K}_f (\vec{R}_1 - \vec{R}_3) + \vec{K}_3 (\vec{R}_3 - \vec{R}_2) + \vec{K}_2 (\vec{R}_2 - \vec{R}_1) \right) \quad (42)$$

Le second terme est proportionnel à  $\theta^3$

Par récurrence, on peut établir la généralité de ces résultats.

$\langle Z_i^{(n)} \rangle$  sera donné par la somme de deux termes, le premier dépendant de  $\text{TF}^{(n)}$ , le second proportionnel à  $\theta^n$ .

Examinons maintenant les premiers termes de  $\langle |\sum_n Z_i^{(n)}|^2 \rangle$

$\langle |Z_i^{(1)}|^2 \rangle$  est égal d'après (34) à :

$$\langle \vec{K}_f C_{K_i}^+ \vec{K}_f C_{K_i}^* \rangle |Z_i^{(1)}|^2$$

avec

$$\langle \vec{K}_f C_{K_i}^+ \vec{K}_f C_{K_i}^* \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_2 \sum_1 \langle x_1 x_2 \rangle e^{i(\vec{K}_i - \vec{K}_f) \cdot \vec{R}_1} e^{-i(\vec{K}_i - \vec{K}_f) \cdot \vec{R}_2} \quad (43)$$

En procédant comme précédemment on trouve :

$$\langle |f_i^{Z(1)}|^2 \rangle = \left[ \frac{1}{N} \frac{S_c}{S_A} \text{TF}^{(2)}(\vec{K}_i, \vec{K}_f) + \theta^2 \left( \frac{S_c}{S_A} \right)^2 \sum_{\vec{g}} \delta_{\vec{K}_i - \vec{K}_f - \vec{g}} \right] |f_i^{Z(1)}|^2 \quad (44)$$

Le second terme est une contribution à la diffusion cohérente. Le premier contient le facteur  $\frac{1}{N}$  donne une contribution à la diffusion incohérente.

A cet ordre le coefficient de reflexion différentiel est donné par :

$$f\left(\frac{dR}{d\Omega}\right)_i = \frac{S_c}{S_A} \text{TF}^{(2)}(\vec{K}_i, \vec{K}_f) |f_i^{Z(1)}|^2 \frac{\pi^2}{6 \cos\theta_i \frac{|\vec{G}_x|}{x} \frac{|\vec{G}_y|}{x}} \quad (45)$$

Il est donc le produit d'un facteur de forme  $|f_i^{Z(1)}|^2$  par un facteur de structure  $\text{TF}^{(2)}$  reflétant la distribution des défauts sur leur site de localisation.

Le terme suivant est  $\langle f_i^{Z(1)} f_i^{Z(2)} \rangle + \text{C.C.}$

Tout calcul fait, on obtient :

- une contribution à la diffusion cohérente :

$$\theta^3 \left( \frac{S_c}{S_A} \right)^3 \sum_{\vec{g}} \delta_{\vec{K}_i - \vec{K}_f - \vec{g}} \left[ f_i^{Z(1)} \sum_{\vec{g}} L^{(2)}(\vec{K}_f, \vec{K}_i - \vec{g} + \vec{g}', \vec{K}_i, P_f, P_i)^* + \text{C.C.} \right] \quad (46)$$

- une contribution dépendant de la transformée de Fourier de la fonction de corrélation à 3 points

$$\frac{1}{N} \frac{S_c}{S_A} \left\{ f_i^{Z(1)} \left[ \frac{S_c}{4\pi^2} \int d\vec{K} L^{(2)}(\vec{K}_f, \vec{K}, \vec{K}_i, P_g, P_i) \text{TF}^{(3)}(\vec{K}_i, \vec{K}_f, \vec{K}) \right]^* + \text{C.C.} \right\} \quad (47)$$

C'est donc a priori une contribution à l'incohérent. Toutefois  $TF^{(3)}$  peut faire apparaître des termes proportionnel à  $N \sum_g \delta_{\vec{k}_i - \vec{k}_f - \vec{g}}$  (voir dans le chapitre suivant la valeur de cette fonction pour une distribution au hasard) ; s'il en est ainsi ce terme donnera aussi une contribution aux intensités cohérentes.

En ce qui concerne le terme  $\langle |Z^{(2)}|^2 \rangle$ , les mêmes conclusions que pour le terme précédent s'impose. La contribution cohérente est proportionnelle à  $\theta^4$ . Le second terme contient la transformée de Fourier de la fonction de corrélation à 4 corps qui donnera des intensités cohérentes et incohérentes.

En résumé les termes  $\langle f_i^{Z^{(1)}} \rangle, \dots, \langle f_i^{Z^{(n)}} \rangle$  contribuent uniquement à l'intensité cohérente. Ceci est normal car ils n'apparaissent que dans les expressions des intensités donnant des pics de diffraction (expressions (35) (42)). Ils contiennent chacun deux termes : l'un proportionnel à  $\theta^n$ , l'autre contient la transformée de Fourier de la fonction de corrélation à n corps.

Les termes  $\langle |f_i^{Z^{(1)}}|^2 \rangle, \langle f_i^{Z^{(1)}} \cdot f_i^{Z^{(2)}} \rangle + C.C.$  et  $\langle |f_i^{Z^{(2)}}|^2 \rangle$  sont aussi composés de deux facteurs. L'un, contribution cohérente est proportionnel à respectivement à  $\theta^2, \theta^3$  et  $\theta^4$ . Le second contient des transformées de Fourier respectivement  $TF^{(2)}, TF^{(3)}, TF^{(4)}$  et donnent des contributions à la diffusion incohérente et cohérente.

Dans les différentes expressions examinées ci-dessus les termes donnant uniquement des intensités dans les pics de diffraction peuvent être écrit symboliquement.

$$\theta J^{(1)} + \theta^2 J^{(2)} + \dots + \theta^n J^{(n)}$$

provenant de  $\langle \Sigma Z^{(n)} \rangle$  et  $\theta^2 |J^{(1)}|^2$   
 et  $\theta^3 J^{(1)} J^{(2)} + \theta^4 J^{(2)} J^{(2)*} + \dots$  provenant de  $\langle |\Sigma Z^{(n)}|^2 \rangle$ .

Ceci suggère que ces termes proviennent d'un élément de matrice, appelons-le t, qui serait donné par la diffusion sur un réseau périodi-

que, différent du réseau de la surface sans défauts puisqu'ils contribuent uniquement aux intensités diffractées. Nous allons tenter de les résonner, tout au moins en partie, en supposant qu'ils sont induits par le potentiel moyen en entendant par là la moyenne sur la distribution statistique des défauts du potentiel total. La démarche mathématique permettant de passer du potentiel périodique de la surface sans défauts comme point de départ pour traiter la perturbation (cas exposé ci-dessus) au potentiel moyen comme nouveau point de départ ne porte aucune difficulté. Ceci est toutefois superfétatoire car il est légitime de choisir un potentiel périodique a priori quelconque.

Nous allons donc choisir un potentiel périodique aussi près que possible du potentiel total afin de réduire la perturbation. Ce potentiel sera le potentiel périodique de la surface auquel on ajoute le potentiel moyen induit par les défauts (il est périodique aussi).

## II.2) - PERTURBATION A PARTIR DU POTENTIEL MOYEN

Avec l'hypothèse d'additivité, le potentiel total s'écrit

$$V_T = V_p + \sum_{N^*} x_n v_n^{(A)} = V_p + \Delta V \quad (48)$$

où  $V_p$  est le potentiel de réseau sans défauts  $v_n^{(A)}$  le potentiel ajouté par un défaut situé au point  $R_{nA} + r_A$ . Rappelons que  $N^*$  est le nombre de sites possibles de localisation des défauts supposés former un réseau périodique. L'aire de la cellule unité de ce réseau est notée

$S_A$ , avec  $N^* S_A = N S_C$ . Le potentiel moyen  $\langle V_T \rangle = V_p + \theta \sum_{N^*} v_n^{(A)}$  est périodique car respectivement  $V_p$  et  $\sum_{N^*} v_n^{(A)}$  le sont. Le formalisme développé dans le chapitre I est applicable. En écrivant

$$V_T = V_T - \langle V_T \rangle + \langle V_T \rangle$$

il vient :

$$V_T = \Delta V - \langle \Delta V \rangle + V_p + \langle \Delta V \rangle$$

On obtient avec ce potentiel :

$$T = t + \sum_{n=1}^{\infty} Z_M^{(n)} \quad (49)$$

avec ( $v = V_p - U$ )



$$t = v + \langle \Delta V \rangle + (v + \langle \Delta V \rangle) G^+ t \quad (50)$$

et

$$Z_M^{(n)} = l_M G^+ Z_M^{(n-1)} \quad (51)$$

où :

$$Z_M^{(1)} = l_M + l_M G^+ t \quad (52)$$

$$l_M = (\Delta V - \langle \Delta V \rangle) + w_M G^+ (\Delta V - \langle \Delta V \rangle) \quad (53)$$

$$w_M = v + \langle \Delta V \rangle + w_M G^+ (v + \langle \Delta V \rangle) \quad (54)$$

si  $v_{\vec{G}}(z)$  sont les composantes de Fourier du potentiel périodique du substrat ( $V_p$ ), la transformée de Fourier du potentiel moyen est donnée par :

$$\sum_{\vec{G}} v_{\vec{G}}(z) \cdot \delta_{\vec{K}-\vec{G}} + \theta \sum_{\vec{g}} \delta_{\vec{K}-\vec{G}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_A} \frac{1}{S} \int d\vec{R} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \Delta V(\vec{R}) \quad (55)$$

A l'aide de ces nouvelles composantes de Fourier on calcule exactement les nouveaux éléments de matrice  $t$  et  $W_M$  par la méthode itérative présentée dans la partie A. Ces éléments correspondent à la diffraction par le potentiel moyen. Ils permettent de calculer les intensités dans les différents canaux, qui sont fonction de  $\theta$ . Pour un taux de couverture donné  $\theta$ , la solution est unitaire;

Les expressions des termes de perturbation écrites en I.2 restent valables, il suffit de remplacer  $h$  par  $t$ ,  $W$  par  $W_M$  et  $\Delta V$  par  $\Delta V - \langle \Delta V \rangle$  et  $v$  par  $v + \langle \Delta V \rangle$ . De même les expressions des intensités données en I.3 sont valables.

L'élément de matrice  $(\Delta V - \langle \Delta V \rangle)$  est égal à  $\vec{D}_{\vec{K}_f \vec{K}_i} \Delta v$

avec

$$\vec{D}_{\vec{K}_f \vec{K}_i} = \frac{e^{i(\vec{K}_i - \vec{K}_f) \cdot \vec{r}_A}}{N} \sum_{N^*} e^{i(\vec{K}_i - \vec{K}_f) \cdot \vec{R}_n} (x_n - \langle x_n \rangle) \quad (56)$$

avec cette nouvelle formulation on a :

$$\langle Z_M^{(1)} \rangle = 0 \quad \text{car} \quad \langle D \rangle = 0$$

le calcul de  $\langle f Z_{M_i}^{(2)} \rangle$  est immédiat et donne :

$$\langle \overset{\rightarrow}{K}_f \overset{\rightarrow}{K} \overset{\rightarrow}{K} \overset{\rightarrow}{K}_i \rangle = \frac{e^{i(\vec{K}_i - \vec{K}_f) \cdot \vec{r}_A}}{N} \frac{S_c \sum_{\vec{g}} \delta_{\vec{K}_i - \vec{K}_f - \vec{g}} \text{TF}^{(2)}(\vec{K}_i - \vec{K}_f)}{S_A} \quad (57)$$

ainsi :

$$\langle f Z_{M_i}^{(2)} \rangle = \sum_{\vec{g}} \delta_{\vec{K}_i - \vec{K}_f - \vec{g}} e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}_A} \frac{S_c}{4\pi^2} \int d\vec{K} L_M^{(2)}(\vec{K}_f, \vec{K}, \vec{K}_i, p_g, p_i) \text{TF}^{(2)}(\vec{K}_i, \vec{K}_f) \quad (58)$$

on remarque qu'il est égal au premier terme dans  $\langle f Z_i^{(2)} \rangle$ .

La résonance effectuée ainsi a rendu  $\langle Z_M^{(1)} \rangle$  nul et supprimé le second terme de  $\langle Z^{(2)} \rangle$  proportionnel à  $\theta^2$

le calcul de  $\langle Z_M^{(3)} \rangle$  est un peu plus complexe. En effet il faut obtenir  $\langle \overset{\rightarrow}{K}_f \overset{\rightarrow}{K}_2 \overset{\rightarrow}{K}_2 \overset{\rightarrow}{K}_1 \overset{\rightarrow}{K}_1 \overset{\rightarrow}{K}_i \rangle$

$$\langle \overset{\rightarrow}{K}_f \overset{\rightarrow}{K}_2 \overset{\rightarrow}{K}_2 \overset{\rightarrow}{K}_1 \overset{\rightarrow}{K}_1 \rangle = \frac{1}{N^3} \sum_{N_1}^* \sum_{N_2}^* \sum_{N_3}^* \exp i \left[ (\vec{K}_2 - \vec{K}_f) \cdot \vec{R}_1 + (\vec{K}_1 - \vec{K}_2) \cdot \vec{R}_2 + (\vec{K}_i - \vec{K}_1) \cdot \vec{R}_3 \right] \times$$

$$\left[ \begin{array}{l} \langle x_1 x_2 x_3 \rangle - \langle x_1 \rangle \langle x_2 \rangle \langle x_3 \rangle \\ - \theta \left[ \begin{array}{l} + \langle x_2 x_3 \rangle - \langle x_2 \rangle \langle x_3 \rangle \\ + \langle x_1 x_3 \rangle - \langle x_1 \rangle \langle x_3 \rangle \\ + \langle x_1 x_2 \rangle - \langle x_1 \rangle \langle x_2 \rangle \end{array} \right] \end{array} \right]$$



$\langle f Z_i^{(3)} \rangle$  étant obtenu par une double intégrale sur  $\vec{K}_1$  et  $\vec{K}_2$ , l'on montre que ce terme contribue au cohérent seul et est égal à la somme :

- d'une double intégration sur  $\vec{K}$  ; l'argument est le produit de  $\text{TF}^{(3)}(\vec{K}_i, \vec{K}_1, \vec{K}_2)$  par un facteur de forme.

- d'une intégration simple sur  $\vec{K}$ , l'argument est le produit de  $TF^{(2)}$  par un facteur de forme du type  $L^{(2)}$ . cette intégrale est multipliée par  $\theta$ .

la resommation a donc transformé ce terme sans le simplifier. Toutefois, on verra que dans le cas d'une répartition au hasard, l'intégrale double seule subsiste.

Examinons comme précédemment quelques termes de  $\langle |Z_M^{(n)}|^2 \rangle$  :

$$-\langle |Z_M^{(1)}|^2 \rangle = \langle \overset{\rightarrow}{K}_f \overset{\rightarrow}{D}_f \overset{\rightarrow}{K}_i \overset{\rightarrow}{D}_f^* \overset{\rightarrow}{K}_i^* \rangle |Z_{Mi}^{(1)}|^2 = \frac{1}{N} \frac{S_C}{S_A} TF^{(2)}(\vec{K}_i, \vec{K}_f) |Z^{(1)}|^2 \quad (60)$$

Ce terme donne donc de l'incohérent. Il est égal à la partie incohérente de  $\langle |Z^{(1)}|^2 \rangle$  déterminée précédemment. La resommation a fait disparaître la partie cohérente de ce terme

$$-\langle Z_{Mi}^{(1)} Z_{Mi}^{(2)*} \rangle + C.C. :$$

$$\text{Le facteur à moyenner est } \overset{\rightarrow}{K}_f \overset{\rightarrow}{D}_f \overset{\rightarrow}{K}_i \overset{\rightarrow}{D}_f^* \overset{\rightarrow}{K}_i^* \overset{\rightarrow}{D}_f^* \overset{\rightarrow}{K}_i^*$$

Il diffère de l'expression précédente (eq.59) par les facteurs exponentiels qui sont ici :

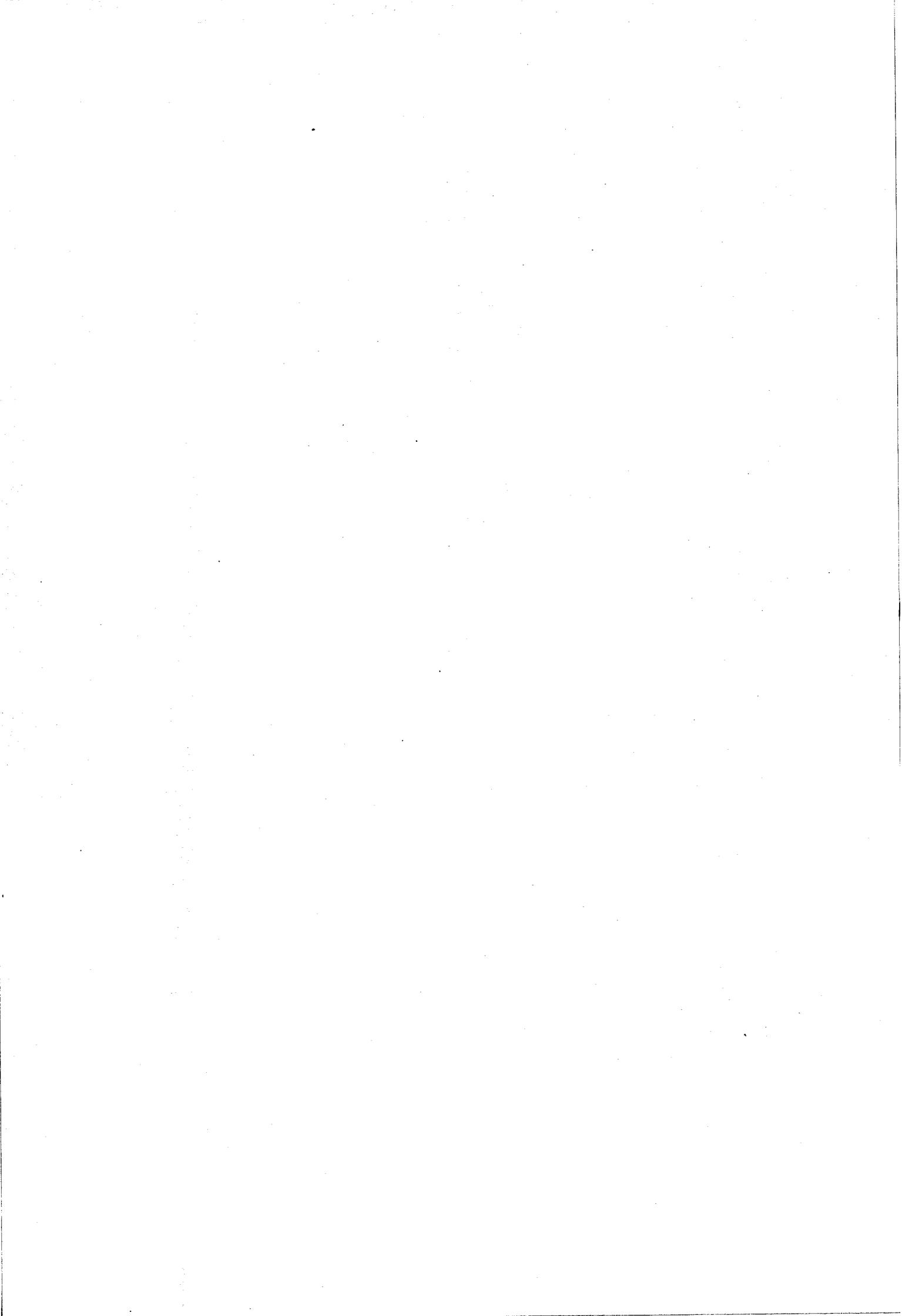
$$\exp i \left[ (\vec{K}_i - \vec{K}_f) \cdot \vec{R}_1 + (\vec{K}_f - \vec{K}) \cdot \vec{R}_2 + (\vec{K} - \vec{K}_i) \cdot \vec{R}_3 \right]$$

De plus le terme  $\langle Z_M^{(1)} Z_M^{(2)} \rangle$  diffère de  $\langle Z_M^{(3)} \rangle$  par le fait de n'avoir qu'une seule intégrale sur  $\vec{K}$ . De ce fait, il donne une contribution à l'incohérent :

$$\left[ \frac{S_c}{S_A} \frac{\vec{Z}_M}{\vec{K}_f} \frac{\vec{K}_i}{\vec{K}_i} \frac{S_c}{4\pi^2} \int d\vec{K} L_M^{(2)}(\vec{K}_f, \vec{K}, \vec{K}_i, p_f, p_i) TF^{(3)}(\vec{K}_f, \vec{K}_i, \vec{K}) \right] + CC$$

et donne une contribution aux pics de diffraction qui est un produit de  $\theta$  par un facteur de forme et par  $TF^{(2)}$ . Comme pour  $Z_M^{(3)}$  la resommation a transformé ce terme sans apporter de simplifications majeures. Toutefois on verra que dans le cas d'une distribution de défauts au hasard seule la contribution à l'incohérent subsiste;

Notons que les éléments de matrices  $Z_M^{(n)}$ , restant après avoir effectué les moyennes sur les différents D, sont fonction de  $\theta$  à travers  $t$  et  $W_M$ . Ils sont indépendants de la statistique choisie.



**III - DISTRIBUTION ALEATOIRE DE DEFAUTS**



Les forces d'interactions à longue portée entre défauts poussent ces derniers à s'adsorber soit en îlots (forces attractives importantes) soit en structure régulière (forces répulsives de forte intensité). Entre ces deux extrêmes la distribution donne des localisations plus ou moins corrélées. Nous supposons dans ce qui suit, en l'absence de toute autre information, que la distribution des défauts est aléatoire. Remarquons que cette distribution est certainement valable à faible taux de couverture (à basse température).

Ainsi, la probabilité de trouver un défaut sur un site déterminé est  $\theta$ , et  $(1 - \theta)$  dans le cas contraire ;  $\theta$  étant le rapport entre le nombre de défaut et le nombre de sites possibles dans la structure qu'ils peuvent former. On suppose que l'adsorption se fait d'une manière décorrélée d'un site à un autre. Nous allons donc donner les divers moyennes dont on a besoin pour calculer les intensités diffusées. Pour celà, on présente dans l'annexe ( ), une méthode due à Markoff [ 2 ] permettant de calculer les divers  $\langle C_n C_{n-1} \dots C_1 \rangle$  On note :

$$f^{C_1} = \vec{K}_f C \vec{K}_1$$

$\langle \vec{K}_f C \vec{K}_1 \rangle$  eq. (1), est indépendant de la statistique choisie et est proportionnel à  $\theta$ .  $\langle Z^{(1)} \rangle$  s'écrit donc  $\theta \sum_{\vec{g}} \vec{K}_i - \vec{K}_f - \vec{g}$ . Dans le cas où le potentiel périodique est le potentiel moyen, C est remplacé par

$$f^{D_1} = \frac{1}{N} \frac{i(\vec{K}_1 - \vec{K}_f) \cdot \vec{r}_A}{\beta} \sum_{\vec{n}} (x_n - \langle x_n \rangle) e^{i(\vec{K}_1 - \vec{K}_f) \cdot \vec{R}_n} \quad (61)$$

il vient ainsi :  $\langle f^{D_1} \rangle = 0$  et  $\langle Z_n^{(1)} \rangle = 0$

Dans le terme  $\langle fZ_i^{(2)} \rangle$  on a besoin de  $\langle fC_{1i} C_i \rangle$ .

Dans ce cas là on a :

$$\langle fC_{1i} C_i \rangle = e^{i(\vec{K}_i - \vec{K}_f) \cdot \vec{r}_A} \left[ \begin{aligned} & \frac{1}{N} \frac{S_c}{S_A} \theta (1-\theta) \sum_{\vec{g}} \delta(\vec{K}_i - \vec{K}_f - \vec{g}_1) \\ & + \frac{\theta^2}{N^2} \left( \frac{4\pi}{S_A} \right)^2 \sum_{\vec{g}} \delta(\vec{K}_f - \vec{K}_i - \vec{g}_2) \\ & \sum_{\vec{g}} \delta(\vec{K}_i - \vec{K}_1 - \vec{g}_2) \end{aligned} \right] \quad (62)$$

Le calcul de  $\langle Z_i^{(2)} \rangle$  contient une intégrale sur  $\vec{K}$  proportionnelle à  $S = NS_c = N^* S_A$ . De plus en utilisant la relation  $\delta(\Delta\vec{K}) = \frac{N^* S_A}{4\pi^2} \delta\Delta\vec{K}$ , l'on voit que le terme  $\langle fZ_i^{(2)} \rangle$  contribue à la diffusion cohérente.

Pour calculer  $\langle |fZ_i^{(1)}|^2 \rangle$  l'on a besoin de la moyenne  $\langle fC_i C_i^* \rangle$  :

$$\langle fC_i C_i^* \rangle = \left[ \frac{(\theta - \theta^2)}{N} \frac{S_c}{S_A} + \theta^2 \left( \frac{S_c}{S_A} \right)^2 \left( \sum_{\vec{g}_1} \delta(\vec{K}_i - \vec{K}_f - \vec{g}_1) \left( \sum_{\vec{g}_2} \delta(\vec{K}_f - \vec{K}_i - \vec{g}_2) \right) \right) \right] \quad (63)$$

Il y a deux contributions dans ce terme, la première à l'incohérent (à cause du facteur  $\frac{1}{N}$ ) et la seconde au cohérent. Ceci est conforme au résultat général énoncé ci-dessus.

Examinons le cas du potentiel moyen :

$$\langle fD_{1i} D_i \rangle = \frac{e^{i(\vec{K}_i - \vec{K}_f) \cdot \vec{r}_A}}{N} \times \frac{S_c}{S_A} \theta (1-\theta) \sum_{\vec{g}} \delta(\vec{K}_i - \vec{K}_1 + \vec{K}_1 - \vec{K}_f - \vec{g}) \quad (64)$$

C'est le premier facteur de  $\langle fC_{1i} C_i \rangle$

Ce terme vient de  $\langle fZ_{M_i}^{(2)} \rangle$  qui contient une intégrale sur  $K_1$ . Pour les mêmes raisons que ci-dessus, il contribue donc au cohérent.

$-\langle fZ_{M_i}^{(3)} \rangle$  est égal à  $\langle fD_{1i} D_{p_i} D_i \rangle$  que multiplie un facteur de forme contenant deux intégrations sur  $\vec{K}$ .

On a :

$$\langle f_{l_1}^{D_1} f_{l_p}^{D_p} f_{p_i}^{D_i} \rangle = \frac{e^{i(\vec{K}_i - \vec{K}_f) \cdot \vec{r}_A}}{N^2} \theta(1-\theta) (1-2\theta) \frac{S_c}{S_A} \sum_{\vec{g}} \delta_{\vec{K}_i - \vec{K}_f - \vec{g}}$$

Ce terme contribue à la diffusion cohérente.

- Dans le cas de  $\langle |f_{M_i}^{Z(1)}|^2 \rangle$ , on a :

$$\langle f_{i_1}^{D_1} f_{i_1}^{D_1*} \rangle = \langle f_{i_1}^{D_1} f_{i_1}^{D_1} \rangle, \text{ le résultat ci-dessus (eq. (65))}$$

donne immédiatement :

$$\langle f_{i_1}^{D_1} f_{i_1}^{D_1*} \rangle = \frac{1}{N} \frac{S_c}{S_A} \theta(1-\theta) \quad (66)$$

Ce terme contribue uniquement à l'incohérent.

En comparant avec l'expression (44), on voit que :

$$TF^{(2)} = \theta(1-\theta)$$

- Pour  $\langle f_{i_1}^{Z(1)*} Z_{M_i}^{(2)} \rangle + C.C.$  on a besoin, de  $\langle f_{i_1}^{C_1*} f_{l_1}^{C_1} f_{l_i}^{C_i} \rangle$ , ce terme contient 4 facteurs qu'il ne nous semble pas nécessaire d'écrire car le terme le plus intéressant à présenter est  $\langle f_{i_1}^{D_1*} f_{l_1}^{D_1} f_{l_i}^{D_i} \rangle$  qui intervient dans  $\langle f_{M_i}^{Z(1)*} f_{M_i}^{Z(2)} \rangle$ .  $\langle f_{i_1}^{D_1*} f_{l_1}^{D_1} f_{l_i}^{D_i} \rangle = \frac{1}{N^2} \frac{S_c}{S_A} \theta(1-\theta) (1-2\theta) \quad (67)$

nous n'avons qu'une seule intégrale sur  $\vec{K}_1$  dans  $Z_M^{(2)}$ , ce terme contribue donc à l'incohérent. En comparant ce résultat à l'expression (47), on voit que :

$$TF^{(3)} = \theta(1-\theta) (1-2\theta)$$

Finalement, dans  $\langle |Z_i^{(2)}|^2 \rangle$  et  $\langle |Z_{M_i}^{(2)}|^2 \rangle$  on a besoin d'une moyenne sur 4 facteurs C (sur 4 facteurs D). Pour les mêmes valeurs que ci-dessus nous présentons ici le terme avec 4 facteurs D seulement :

$$\begin{aligned}
 \langle f_{l_1}^{D_1} l_{l_1}^{D_1} f_{l_i}^{D_i*} l_{l_i}^{D_i*} \rangle &= \frac{1}{N^3} \frac{S_C}{S_A} \theta (1-\theta) (1-6\theta + 6\theta^2) \\
 &+ \frac{\theta^2 (1-\theta)^2}{N^2} \left( \frac{S_C}{S_A} \right)^2 \left[ \begin{aligned}
 & \left( \sum_{\vec{g}_1} \delta_{\vec{K}_i - \vec{K}_f - \vec{g}_1} \right) \left( \sum_{\vec{g}_2} \delta_{\vec{K}_f - \vec{K}_i - \vec{g}_2} \right) \\
 & + \left( \sum_{\vec{g}_1} \delta_{\vec{K}_1 - \vec{K}_f + \vec{K}_1 - \vec{K}_i - \vec{g}_2} \right) \times \\
 & \left( \sum_{\vec{g}_2} \delta_{\vec{K}_i - \vec{K}_1 + \vec{K}_f - \vec{K}_1 - \vec{g}_2} \right)
 \end{aligned} \right]
 \end{aligned}
 \tag{68}$$

Ce terme contient une intégrale double sur  $\vec{K}_1$  et  $\vec{K}_2$  ; il contribue donc au cohérent ( $\frac{1}{N^2}$ ) et à l'incohérent ( $\frac{1}{N^3}$ ). On en déduit :

$$TF^{(4)} = \theta (1-\theta) (1-6\theta + 6\theta^2)$$

on remarque que les transformées de Fourier des fonctions de corrélation sont indépendantes de la variable  $\vec{K}$ .

Nous allons utiliser ces divers résultats dans le calcul des intensités et en déduire la section efficace d'un défaut. Nous nous bornerons, dans ce qui suit, au cas du potentiel moyen.

Les intensités sont données dans la section I.3 avec l'élément de matrice du potentiel moyen fonction de  $\theta$ ,  $\vec{t}_{\vec{K}_f \vec{K}_i}$

On obtient :

- pour le spéculaire :

$$\begin{aligned}
 {}_i R_i &= {}_i R_i^{(0)}(\theta) + \frac{S_c}{S_A} \frac{\pi}{2 p_i} \theta(1-\theta) \operatorname{Im} \left( {}_i \tilde{Z}_{M_i}^{(2)} + (1-2\theta) {}_i \tilde{Z}_{M_i}^{(3)} + \dots \right) \\
 &+ \frac{S_c}{S_A} \frac{\pi}{16 p_i^2} \theta(1-\theta) \left\{ {}_i t_i^*(\theta) \left[ {}_i \tilde{Z}_{M_i}^{(2)} + (1-2\theta) {}_i \tilde{Z}_{M_i}^{(3)} + \dots \right] + \text{C.C.} \right\} \\
 &+ \frac{S_c}{S_A} \frac{\pi^2}{16 p_i^2} \left[ \theta^2 (1-\theta)^2 \left( |{}_i \tilde{Z}_{M_i}^{(2)}|^2 + \dots \right) \right] \quad (69)
 \end{aligned}$$

avec  $\operatorname{Im}$  = partie imaginaire et C.C. = complexe conjugué,  $\tilde{Z}_M$  est l'élément de matrice correspondant à  $Z_M$  et indépendant de la moyenne  $\langle D.D.D \rangle$ .

- pour un faisceau diffracté :

$$\begin{aligned}
 \vec{K}_{i+\vec{g}}^{\rightarrow} R_{i+\vec{g}}^{\rightarrow} = \vec{K}_i^{\rightarrow} R_{i+\vec{g}}^{\rightarrow} &+ \frac{\pi^2}{16 p_{i+\vec{g}} p_i} \frac{S_c}{S_A} \theta(1-\theta) \left[ \vec{K}_{i+\vec{g}}^{\rightarrow} t_{\vec{K}_i}^*(\theta) e^{i\vec{g}\cdot\vec{R}_A} \left[ \tilde{Z}_m^{(2)} + (1-2\theta) \tilde{Z}_m^{(3)} + \dots \right] \right. \\
 \left. + \text{C.C.} \right] &+ \frac{\pi^2}{16 p_{i+\vec{g}}^2 p_i} \left( \frac{S_c}{S_A} \right)^2 \left[ \theta^2 (1-\theta)^2 | \vec{K}_{i+\vec{g}}^{\rightarrow} \tilde{Z}_m^{(2)} |^2 + \dots \right] \quad (70)
 \end{aligned}$$

rappelons que les éléments de matrice  $\tilde{Z}_M$  sont fonction de  $\theta$ ,  $R^{(0)}(\theta)$  représente le coefficient de réflexion par le potentiel moyen sans perturbation et est fonction du taux de couverture. Les termes correctifs sont tous proportionnels à  $\theta(1-\theta)$  et s'annulent donc pour  $\theta = 0$  et  $\theta = 1$ . Ceci est correct car pour ces deux valeurs du taux de couverture  $\vec{K}_{i+\vec{g}}^{\rightarrow} R_{i+\vec{g}}^{\rightarrow} = \vec{K}_i^{\rightarrow} R_{i+\vec{g}}^{\rightarrow}$  est donné respectivement par  $\vec{K}_{i+\vec{g}}^{\rightarrow} R_{i+\vec{g}}^{\rightarrow}(\theta=0)$  et  $\vec{K}_{i+\vec{g}}^{\rightarrow} R_{i+\vec{g}}^{\rightarrow}(\theta=1)$ . En d'autres termes, l'hypothèse de commensurabilité induit la connaissance de la solution exacte pour ces deux extrêmes.

Dans la suite des termes  $\tilde{Z}_M^{(2)} + (1-2\theta) \tilde{Z}_M^{(3)} \dots$  l'on remarque que le second s'annule pour  $\theta = 1/2$ . Le terme suivant  $\tilde{Z}_M^{(4)}$  serait multiplié

par  $1-6\theta + 6\theta^2$  provenant de  $TF^{(4)}$ , il s'annule donc pour  $\theta = 0.7886$  et  $\theta = 0.2113$ . L'on peut supposer que les termes suivants auront un nombre de zéros croissant ce qui tendrait à réduire l'influence. La section efficace est définie comme égale à  $\sum = \left| \frac{dR}{d\theta} \right|_{(\theta=0)} \times S_A$ . C'est donc la section efficace d'un défaut isolé. De façon équivalente on peut définir une section efficace sans dimension  $\sigma = \Sigma / S_C$  qui s'exprime en nombre de cellules unités du réseau périodique sans défauts :

$$i\sigma_i = \left| \frac{S_A}{S_C} \left( \frac{d_i R_i^{(0)}}{d\theta} \right)_{\theta=0} + \frac{\pi}{2p_i} \operatorname{Im} \left( i Z_{M_i}^{(2)} + i Z_{M_i}^{(3)} + \dots \right)_{\theta=0} \right. \\ \left. + \frac{\pi^2}{16p_i^2} \left[ i t_i^* (\theta=0) \left( i Z_{M_i}^{(2)} + i Z_{M_i}^{(3)} + \dots \right) + \text{C.C.} \right] \right| \quad (71)$$

On peut de la même manière, définir une section efficace sur les pics de diffraction :

$$\vec{K}_{i+g} \sigma \vec{K}_i = \left| \frac{S_A}{S_C} \left( \frac{d \vec{K}_{i+g} R_i^{(0)}}{d\theta} \right)_{\theta=0} + \frac{\pi^2}{16p_i p_g} \left[ \vec{K}_{i+g} t^* \vec{K}_i (\theta=0) e^{ig \vec{K}_A} \right. \right. \\ \left. \left. \left( \vec{K}_{i-g} Z_{M_i}^{(2)} + \vec{K}_{i-g} Z_{M_i}^{(3)} + \dots \right) + \text{C.C.} \right] \right|$$

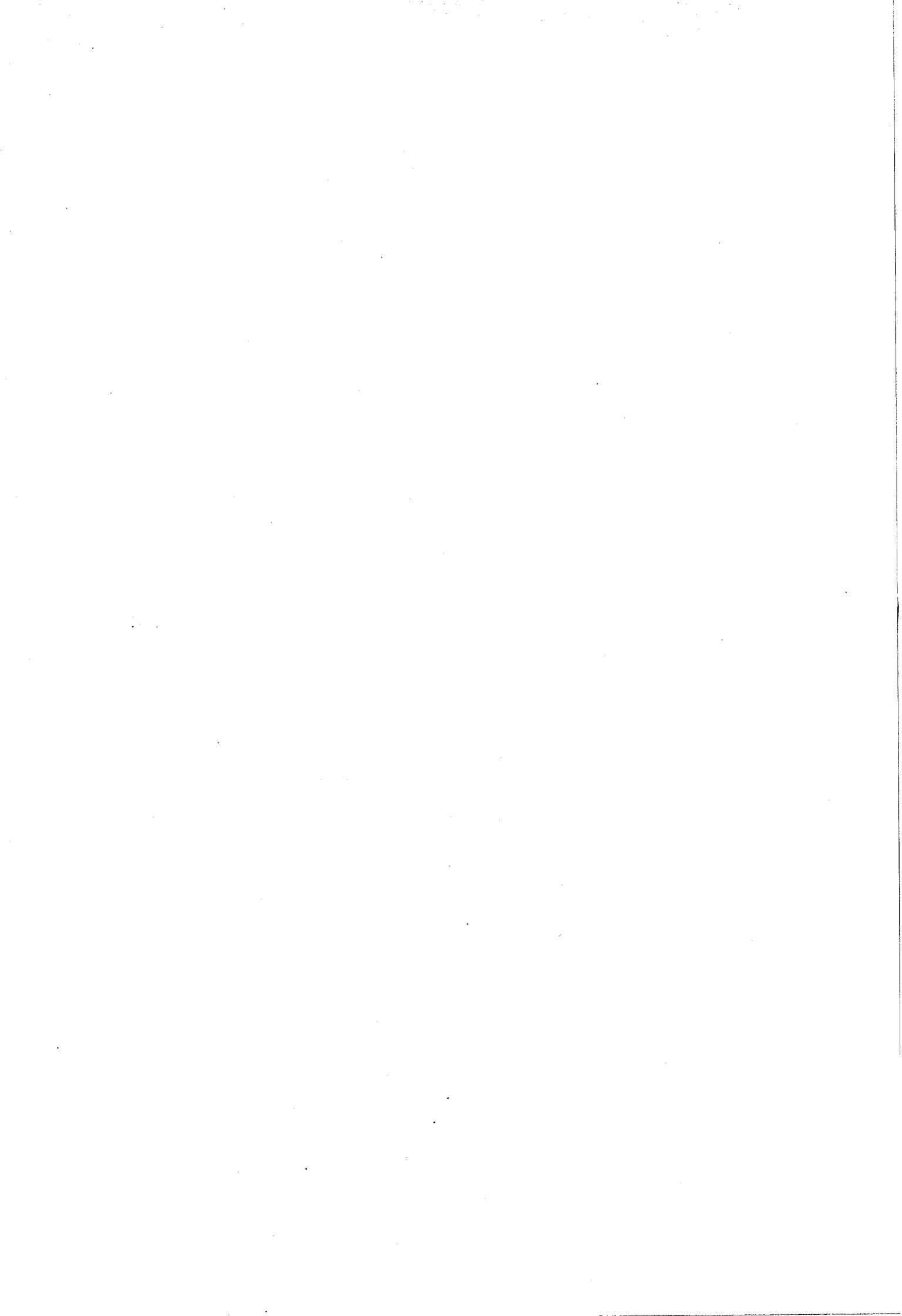
En ce qui concerne l'incohérent le coefficient de réflexion différentiel s'écrit :

$$\frac{d_f R_i}{d\Omega} = \frac{1}{16 \cos \theta \sqrt{\left| \frac{G_1}{X} \right| \left| \frac{G_2}{X} \right|}} \pi^2 \frac{S_C}{S_A} \theta (1-\theta) \left| \begin{aligned} & |f_{M_i}^{(1)}|^2 + (1-2\theta) (f_{M_i}^{(1)})^* \\ & f_{M_i}^{(2)} + \text{C.C.} \\ & + (1-6\theta + 6\theta^2) |f_{M_i}^{(2)}|^2 + \dots \end{aligned} \right| \quad (72)$$

On voit que ce terme s'annule pour  $\theta = 0$  et  $1$ . Les termes successifs sont respectivement le produit de  $TF^{(2)}$ ,  $TF^{(3)}$ ,  $TF^{(4)}$ ... par des éléments de matrice correspondants. Pour la distribution au hasard, les transformées de Fourier des fonctions de corrélation TF sont indépendantes de toute composante de vecteur d'onde  $\vec{K}$  parallèle à la surface. Les éléments de matrice eux dépendent de  $\theta$  et des composantes parallèles à la surface de l'état final  $\vec{K}_f$  et de l'état initial  $\vec{K}_i$ . Ces éléments sont donc les seuls qui dépendent de ces vecteurs et donnent, à  $\theta$  fixé, la forme de l'incohérent. Cette forme est liée au potentiel d'interaction ajouté par les défauts et sa mesure pourrait donner des indications quant à ce dernier.



IV - CHOIX DES POTENTIELS - ELEMENTS DE MATRICE



Nous avons deux cas à traiter dans cette étude ; le premier consiste à prendre comme potentiel périodique celui correspondant à l'interaction entre la particule incidente et la surface sans défaut ; le second consiste à ajouter l'effet du potentiel moyen induit par les défauts à celui du premier cas. Le potentiel perturbatif dans le premier cas est  $\Delta V$  et dans le second  $\Delta V - \langle \Delta V \rangle$ . Dans les deux cas, nous devons expliciter  $\Delta V$  et le potentiel d'interaction particule-surface sans défaut :  $V_{ps}$ . Nous proposons d'abord de choisir  $V_{ps}$ , puis  $\Delta V$  et ensuite de déterminer le potentiel moyen.

#### IV.1) - POTENTIEL D'INTERACTION ATOME-SURFACE SANS DEFAUTS



L'analyse des résultats expérimentaux, exposée dans la partie A, a montré que le potentiel de Morse Modifié Corrugé (PMMC) permet un excellent ajustement des intensités calculées aux intensités mesurées pour une grande gamme d'énergie incidente sur la face (110) du Cuivre. Nous prendrons donc ce potentiel comme potentiel d'interaction entre l'atome incident et la surface sans défaut :  $V_{ps}$ , il s'écrit :

$$V_{ps}(\vec{R}, z) = D \left[ e^{-2\chi(z-z_e)} - 2e^{-\chi(z-z_e)} \right] + \frac{\beta D}{v_0} \sum_{G \neq 0} e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} e^{-2\chi'(z-z_e)} v_G \quad (73)$$

avec :

$$v_G = \frac{1}{S_c} \int_{u.c} e^{2\chi(\vec{R})} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{R}}$$

(voir partie A, Chap. II).

$\chi$ ,  $\chi'$ ,  $Z_e$  et  $\varphi(\vec{R})$  (fonction périodique de la variable  $\vec{R}$ ) dépendent de la nature de la surface propre considérée et de la nature de l'atome incident.

Ce potentiel, construit de façon empirique, peut être raccordé à un potentiel assis sur des bases plus physiques. En effet, les calculs effectués dans le cadre de l'approximation de densité locale, par exemple, montrent que, au premier ordre, le potentiel répulsif (dans le cas de l'Hélium) est proportionnel à la densité électronique  $\rho$  du solide en surface.

Soit  $V_{re} = \alpha\rho$

$\alpha$  est appelée constante d'Esbjerg-Norskov [3,4]. D'autre part, Haydock et Hanneman [5] ont montré qu'une approximation de la densité  $\rho$ , loin de la surface, pouvait être obtenue par sommation des densités électroniques individuelles des atomes formant le cristal. On a alors pour la partie répulsive de  $V_{ps}$  :

$$\propto \sum_N |\psi(r-r_n)|^2 \quad (74)$$

La fonction  $\psi$  est donnée notamment par les tables de Clémenti et Roetti [6] ou Herman et Skillman [7].

En ce qui concerne le Cuivre et avec la première table, le résultat de calcul numérique de la sommation de densités, montre que  $|\psi|^2$  est bien représentée par une fonction type potentiel de Yukawa:

$$|\psi|^2 = \lambda \frac{\exp(-2\chi\sqrt{R^2+z^2})}{\sqrt{R^2+z^2}}$$

Munis de cette forme l'expression (74) peut s'écrire :

$$\frac{\pi \alpha \lambda}{S_c} \left[ \frac{b_0}{2\chi} e^{-2\chi z} + \sum_{G \neq 0} \frac{b_G}{\sqrt{G^2 + 4\chi^2}} e^{-z \sqrt{G^2 + 4\chi^2}} \right] \quad (75)$$

$$\text{avec } b_G = \left[ 1 - (-1)^{m_x + m_y} e^{-d \sqrt{G^2 + 4\chi^2}} \right]^{-1}$$

où  $d$  est la distance entre plans dans la direction normale à la surface et  $\vec{G} = m_x \vec{G}_{ox} + m_y \vec{G}_{oy}$ ,  $\vec{G}_{ox}$ ,  $\vec{G}_{oy}$  vecteurs de base du réseau réciproque de la surface.

Le potentiel total est alors obtenu en ajoutant une partie attractive que nous choisirons égale à :

$$-2 D e^{-\chi(z-z_e)}$$

La composante de Fourier d'ordre zéro du potentiel total est alors La figure (3) donne l'allure de  $(V_{ps})_0$ ,  $\Delta V$  et  $(V_T)_0$ .

$$V_0 = \frac{2\pi \alpha \lambda}{S_c 2\chi} b_0 e^{-2\chi z_e} e^{-2\chi(z-z_e)} - 2 D e^{-\chi(z-z_e)} \quad (76)$$

en posant  $D = \frac{2\pi \alpha \lambda b_0}{S_c 2\chi} e^{-2\chi z_e}$  (76'), il vient

$$V_0 = D \left[ e^{-2\chi(z-z_e)} - 2 e^{-\chi(z-z_e)} \right]$$

C'est la composante de Fourier d'ordre zéro du potentiel de Morse.

$D$  est la profondeur du puits connue à partir des données expérimentales et  $z_e$  est la position d'équilibre par rapport à la surface, l'origine est prise sur le plan des noyaux.  $\lambda$  et  $\chi$  étant connus par ajustement à  $|\psi|^2$ ,  $\alpha$  étant comprise entre 300 et 500 eV (u.a)<sup>3</sup>; la relation (76') fixe donc  $z_e$ .

Pour le cas du Cuivre, on a :

$$\lambda = 0,27778 \text{ (u.a)}^{-2} \text{ et } \chi = 0,5556 \text{ (u.a)}^{-1} = 1,05 \text{ \AA}^{-1}$$

Ces valeurs, données par ajustement des intensités calculées et mesurées, sont légèrement différentes de celles données par  $|\psi|^2$ .

$D = 6,35 \text{ meV}$  ; et pour la face (100) ,  $z_e = 4,36 \text{ \AA}$  avec  $\alpha = 480 \text{ eV (u.a)}^3$ .  
Le potentiel ainsi construit a la même composante de Fourier d'ordre 0 que le MMC.

Les composantes de Fourier d'ordres supérieurs s'écrivent :

$$Dv_G^{(S)} \exp - (z-z_e) \sqrt{G^2 + 4\chi^2} \text{ avec} \quad (77)$$

$$v_G^{(S)} = \frac{2\chi}{(G^2 + 4\chi^2)^{1/2}} \frac{b_G^+}{b_0} \exp - z_e \left[ \sqrt{G^2 + 4\chi^2} - 2\chi \right]$$

$v_G^{(S)}$  est une composante de Fourier du potentiel donné par la sommation. Pour la face (110) la première composante de Fourier, la plus importante, de l'exponentielle est:

$$\sqrt{G^2 + 4\chi^2} = 3,237 \text{ \AA}^{-1} ; G=(1,0)$$

c'est approximativement  $3\chi$ . Il suffit donc de prendre  $\chi' = 1,5\chi$  dans le MMC et identifier  $\frac{\beta v_G^+}{v_0}$  à  $V_G^{(S)}$  pour que celui-ci représente correctement le potentiel donné par la somme de paires.

#### IV.2) - POTENTIEL PERTURBATIF $\Delta V$

Nous avons pu écrire d'une manière formelle l'élément de matrice  $K_f^+ \Delta V_{K_i}^+$  comme le produit d'un facteur de structure  $K_f^+ C_{K_i}^+$  et d'un facteur de forme  $K_f^+ \Delta V_{K_i}^+$ . Le premier a été explicité dans le chapitre précédent avec l'hypothèse d'une distribution aléatoire de défauts. Nous développerons donc, dans ce qui suit, le calcul du deuxième facteur dépendant essentiellement du potentiel ajouté par les défauts (eq.(24')). Il s'agit donc d'expliciter ce potentiel.

Le potentiel du réseau ordonné pouvant être obtenu à partir d'une somme sur les densités électroniques d'un atome, nous supposons qu'il en est de même pour les potentiels ajoutés par les défauts. La figure (4) représente l'allure d'un isopotential quand un adatome de Cuivre est en position cristallographique sur Cu (110)

Le potentiel total s'écrit : 
$$V_T = V_{ps} + \sum_{N_A} |\psi_A(\vec{\Omega} - \vec{\Omega}_A)|^2 \quad (78)$$

où  $|\psi_A|^2$  est la densité du défaut seul. En ajustant une forme Yukawa sur  $|\psi_A|^2$ , il vient :

$$V_T = V_{ps} + \sum_{N_A} \lambda_A \frac{\exp -2\chi_A \sqrt{(R-R_A)^2 + (z-z_A)^2}}{\left[ (R-R_A)^2 + (z-z_A)^2 \right]^{1/2}} \quad (79)$$

Il est évident que dans le cas d'un adatome de même type que celui du cristal on peut prendre  $\lambda_A = \lambda$  et  $\chi_A = \chi$ . Il en est de même pour une distribution de lacunes mais alors la somme doit être soustraite de  $V_{ps}$ .

Dans ces conditions le facteur de forme  $\vec{K}_f \Delta \vec{v}_{K_i}$  s'écrit :



$$\vec{K}_f \Delta \vec{v}_{K_m}(p_f, p_m) = \frac{\alpha \lambda_A}{S_A} \int_{-\infty}^{+\infty} dz \phi_{p_f}^*(z) \phi_{p_m}(z) \iint_{-\infty}^{+\infty} dR e^{i(\vec{K}_m - \vec{K}_f) \cdot \vec{R}} \frac{e^{-2\chi_A \sqrt{R^2 + (z+z_e - z_A)^2}}}{\sqrt{R^2 + (z+z_e - z_A)^2}} \quad (80)$$

où  $\vec{R}$  est un point du plan de la surface.

En effectuant l'intégration sur  $\vec{R}$ , il vient :

$$\vec{K}_f \Delta \vec{v}_{K_m}(p_f, p_m) = \frac{2 \pi \alpha \lambda_A}{S_A} \frac{1}{\left[ |\vec{K}_m - \vec{K}_f|^2 + 4 \chi_A^2 \right]^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dz \phi_{p_f}^*(z) \phi_{p_m}(z) \quad (81)$$

$$\exp(-z+z_e - z_A) \sqrt{|\vec{K}_m - \vec{K}_f|^2 + 4 \chi_A^2}$$

Rappelons que les  $\phi_p(z)$  et  $\phi_n(z)$  sont respectivement les fonctions propres du spectre continu et discret pour le potentiel distordu  $U(z)$ . Dans cette étude nous prenons  $U(z) = V_0(z)$  la composante de Fourier d'ordre 0 du PMMC. Ces fonctions sont parfaitement connues.

Malheureusement, l'intégrale sur  $z$  dans l'éq. (81) n'est connue que pour des valeurs entières de  $\sqrt{|K_m - K_f|^2 + 4\chi_A^2}$ . Cette intégrale sera donc calculée numériquement. L'annexe ( ) présente l'allure des fonctions  $\phi_p(z)$  et  $\phi_n(z)$  ainsi que la méthode utilisée pour les calculer.

Notons en plus qu'on peut introduire de la même manière, une partie attractive due aux défauts. Elle viendrait se soustraire au potentiel répulsif et donc modifier la valeur de l'élément de matrice  $\Delta V$ .

#### IV.3) - POTENTIEL MOYEN

D'après sa définition, eq. (79) et utilisant l'écriture du potentiel de défaut, le potentiel total moyen s'écrit :

$$\langle V_T \rangle = V_{ps} + \theta \sum \alpha \lambda_A \frac{\exp \left[ -2\chi_A \sqrt{(R - R_A)^2 + (z - z_A)^2} \right]}{\left[ (R - R_A)^2 + (z - z_A)^2 \right]^{1/2}} \quad (82)$$

En procédant comme précédemment pour  $V_{ps}$  assimilé au PMMC, on obtient :

$$\langle V \rangle = \text{PMMC} + \theta \sum_{g \uparrow} e^{ig\vec{R}} v_g \exp - (z - z_e - z_A) \sqrt{g^2 + 4\chi_A^2} \quad (83)$$

avec :

$$v_g \uparrow = e^{-igf_A} \frac{\lambda_A}{S_A} \frac{2\chi}{(4\chi_A^2 + g^2)^{1/2}} \frac{1}{b_0} e^{-z} e^{\left( \sqrt{4\chi_A^2 + g^2} - 2\chi \right)}$$

Un cas particulier intéressant est celui d'adatoms de même nature que celle des atomes du cristal. Dans ce cas  $\lambda_A = \lambda$ ,  $\chi_A = \chi$  et  $\vec{g} = \vec{G}$ . On a alors :

$$\langle V_T \rangle = \text{PMMC} + \theta \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}_A} \frac{v_{\vec{G}}^{(S)}}{b_{\vec{G}}} \exp - (z - z_e - z_A) \sqrt{G^2 + 4\chi^2} \quad (85)$$

En prenant comme ci-dessus  $(G^2 + 4\chi^2)^{1/2} = 3\chi$ .

$$\begin{aligned} \langle V_T \rangle = & D \left[ e^{-2\chi(z-z_e)} \left( 1 + \frac{\theta}{b_0} e^{2\chi z_A} \right) - 2e^{-\chi(z-z_e)} \right] \\ & + D \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{v_{\vec{G}}^{(S)}}{b_{\vec{G}}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} \left( 1 + \frac{\theta}{b_{\vec{G}}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_A} e^{3\chi z_A} \right) e^{-3\chi(z-z_e)} \quad (86) \end{aligned}$$

Afin de retrouver le potentiel  $V_{ps}$  déplacé de  $z_A = d$  la distance cristallographique pour  $\theta = 1$ , il est nécessaire d'introduire une modification de la partie attractive proportionnelle à  $\theta$ . Si  $f(z-z_e)$  représente cette partie attractive, il faut retrancher

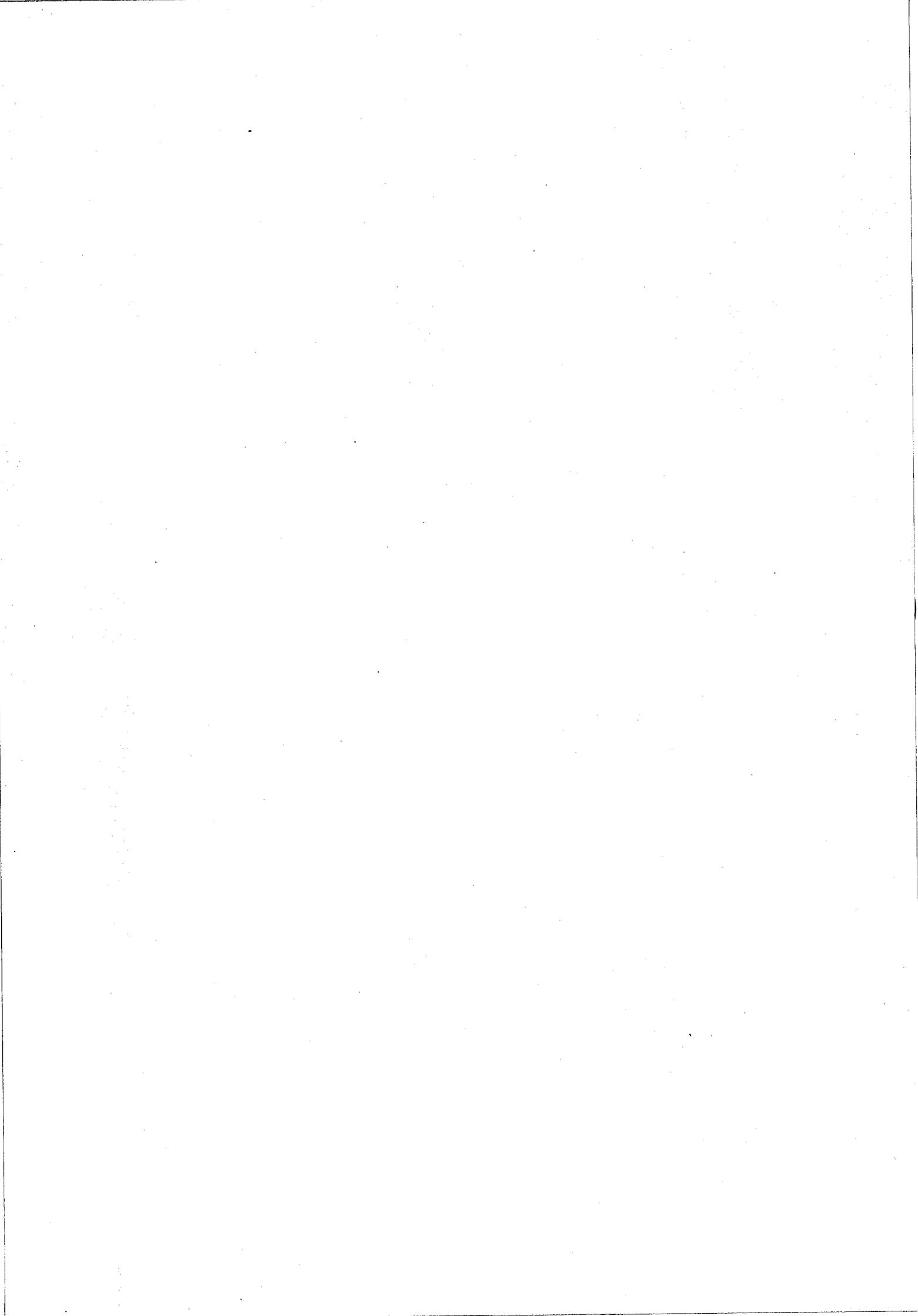
$$\theta \left[ f(z-z_e - z_A) - f(z-z_e) \right].$$



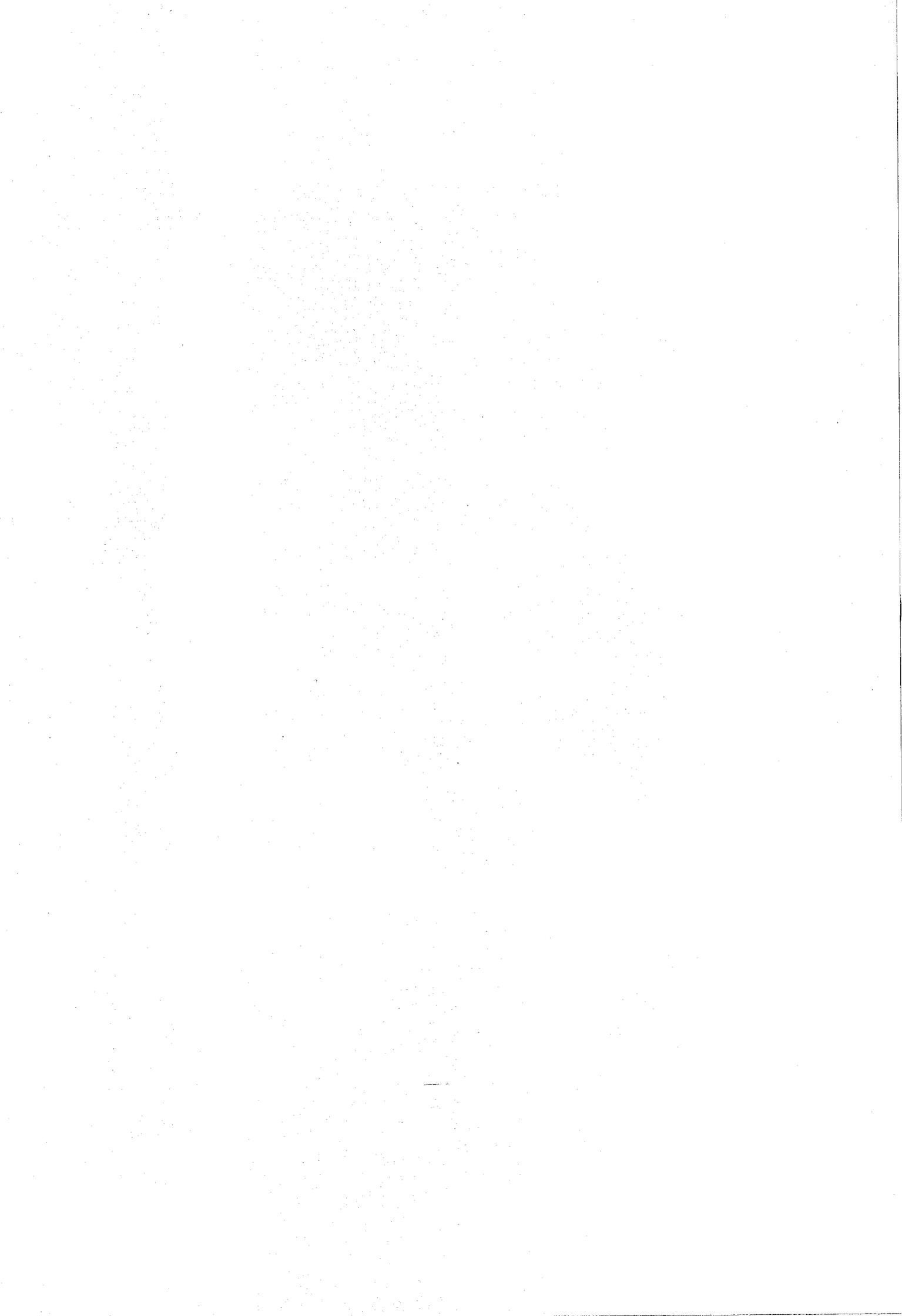
Pour  $f(z-z_e) = 2D e^{-\chi(z-z_e)}$ , on retranche  $2D \theta e^{-\chi(z-z_e)} (e^{\chi z_A} - 1)$

La composante de Fourier d'ordre 0 de  $\langle V_T \rangle$  s'écrit donc :

$$\langle V_T \rangle_0 = D \left\{ e^{-2\chi(z-z_e)} \left[ 1 + \frac{\theta}{b_0} e^{2\chi z_A} \right] - 2 e^{-\chi(z-z_e)} \left[ 1 + \theta (e^{\chi z_A} - 1) \right] \right\}$$



## V- RESULTATS ET DISCUSSIONS



### V.1) - RESULTATS EXPERIMENTAUX DISPONIBLES

Les expériences étudiant les phénomènes d'adsorption, sur surface utilisent, comme atome incident, l'Hélium. D'autre part, la relation de proportionnalité entre le potentiel d'interaction et la densité de la surface n'est valable, d'après Esbjerg et Norskov, que pour l'Hélium. Nous l'utiliserons donc comme atome incident pour les applications numériques de ce chapitre.

Nous considérons comme substrat des surfaces de Cuivre. Ce dernier a largement été étudié expérimentalement dans le laboratoire (voir partie A). Nous disposons ainsi de bons potentiels représentant l'interaction He-Cu (périodique) et nous essayerons par là de répondre aux motivations évoquées dans la conclusion de la partie A concernant l'apparition de défauts due à l'élévation de la température. Par ailleurs dans d'autres laboratoires, différents systèmes ont été étudiés. L'on mesure la variation de l'intensité du pic spéculaire en fonction du taux de couverture de défauts et on en déduit le section efficace.

Notons :

- CO/Pt(111) et lacunes /Pt(111) [ 8 ]

La section efficace est de  $100 \text{ \AA}^2$  pour l'oxyde de Carbone et 80 à  $160 \text{ \AA}^2$  pour une lacune.

- H et CO/Ni (110) [ 9 ]

la section efficace pour l'hydrogène est de  $32 \text{ \AA}^2$  et  $93 \text{ \AA}^2$  pour l'oxyde de carbone:

- CO/Cu (100) [ 10 ]

Dans ce cas la section efficace est de  $130 \text{ \AA}^2$ .

Nous avons donc calculé numériquement  $I_{\infty}(\theta)$  pour déterminer les sections efficaces. Notons que le calcul numérique s'arrête au second ordre en perturbation (terme  $Z^{(2)}$ ) en utilisant une distribution de défauts au hasard, ainsi que les potentiels présentés dans le chapitre IV. Rappelons que l'on admet l'additivité des potentiels par l'intermédiaire de l'additivité des densités électroniques des atomes libres.

#### V.2) - FACE (100) DU CUIVRE-ENERGIE DE L'ATOME INCIDENT A 21 meV

Avant de définir la nature des défauts adsorbés sur cette face, nous allons voir l'influence de chaque paramètre sur la section efficace définie par l'équation (71). Nous calculons tout d'abord, la variation de l'intensité du pic spéculaire en fonction de  $\theta$  dans le cas du potentiel moyen.

L'angle d'incidence est  $\theta_i = 45^\circ$  selon la direction [100] fig (5). On remarque que l'intensité est très proche de 1 et varie peu avec le taux de couverture en adatoms de Cuivre en position cristallographique. La face (100) donne donc une bonne représentation de la surface plane et de plus l'on pourra négliger  ${}_i t_i(\theta)$  (on prendra  ${}_i t_i(\theta) = 0$ ).

De ce fait, le terme  $Z_M^{(2)}$  se réduit à  $\Delta V G_O^+ \Delta V$ .

Les paramètres que nous pouvons faire varier aisément sont

$Z_e, z_A, \chi_A$  et  $\lambda_A$ .

-  $Z_e$ , position d'équilibre du potentiel périodique par rapport au centre des atomes de la surface, est lié à  $D(6,35 \text{ meV})$  par la constante d'Esbjerg et Norskov  $\alpha$  (eq.(76')) dont la valeur se situe entre 250 et 600 eV (ua)<sup>3</sup>.

Selon la méthode de calcul utilisée nous prendrons  $Z_e = 4,36 \text{ \AA}$ , correspon-

dant à  $c = 480 \text{ eV (u.a.)}^3$ , comme valeur centrale. la figure (6) représente la variation de la section efficace en fonction de  $Z_e$  sur une plage

de 2 Å. Les autres paramètres sont :

$\chi_A = \chi = 1,05 \text{ Å}^{-1}$ ,  $\lambda_A = \lambda = 0,277 \text{ (u.a.)}^{-2}$  et  $z_A = 1,803 \text{ Å}$  (distance qui correspond à un adatome sur la face (100) du Cuivre en position, cristallographique). L'angle d'incidence  $\theta_i$  est de  $45^\circ$ . On remarque que la variation de la section efficace  $\sigma$  est faible. Remarquons aussi que ces valeurs sont très élevées car la perturbation induite par un adatome, ou corrugation équivalente, est très forte.

-  $Z_A$  peut varier entre 0 (position d'une lacune) à  $Z_A \approx 2 \text{ Å}$  (position d'un adatome ou d'une admolécule).

On considère  $\chi_A = \chi$ ,  $\lambda_A = \lambda$  et  $\theta_i = 45^\circ$ ; et on prend  $Z_e = 4,36 \text{ Å}$ . On remarque sur la figure (7) que la valeur de la section efficace décroît exponentiellement quand  $Z_A$  diminue. Au vu de ce résultat il est certain que le calcul, limité au second ordre, ne sera valable que pour des valeurs de  $Z_A$  faibles.

$\chi_A$  et  $\lambda_A$  sont les paramètres du potentiel ajouté par un défaut et défini au chapitre IV; c'est un Yukawa ajusté sur la densité électronique de l'adsorbat libre. Nous avons étudié la variation de  $\sigma$  en fonction de ces paramètres pour un adatome et pour une lacune. On a dans ce cas  $\Delta v \text{ (lacune)} = -\Delta v \text{ (adatome)}$  avec  $z_A = 0$ . Les autres paramètres ayant les valeurs notées ci-dessus.

-  $\chi_A$  : On a porté sur la figure (8) la variation de la section efficace pour :

- un adatome de Cuivre en position cristallographique (100)

$$z_A = 1,803 \text{ Å},$$

- un adatome de Cuivre en position cristallographique (110),

$$z_A = 1,275 \text{ Å}. \text{ On ne tient pas compte de la diffusion par}$$

le réseau périodique quand il y a diffusion double sur

$$\text{des défauts } (Z^{(2)} = \Delta V G_O^+ \Delta V),$$

- une lacune sur la face (100) ainsi qu'une lacune en position cristallographique (110); dans ce dernier cas on procède de la même manière que pour un adatome sur (110)

On remarque que la section efficace décroît très rapidement quand  $\lambda_A$  augmente. Quand il augmente, la portée de la densité électronique ajoutée ou retranchée par le défaut, est réduite et par conséquent celle du potentiel ( $V = \alpha\rho$ ). On simule de cette façon une modification de la densité électronique, modification qui n'est pas prise en compte par l'hypothèse d'additivité que nous avons utilisée.

-  $\lambda_A$  : d'après l'éq. (71), la section efficace varie comme  $(\lambda_A)^2$ . En effet le terme du 2<sup>ème</sup> ordre contient deux éléments de matrice  $\Delta v$ . Il est donc aisé d'inclure son influence. Une diminution de  $\lambda_A$  simule, d'une autre manière, une modification de la densité électronique.

La variation de la section efficace avec l'angle d'incidence dans le cas d'une lacune est donnée par la figure (9). On voit que  $\sigma$  décroît quand  $\theta_i$  croît pour atteindre 0 à  $\theta_i = 90^\circ$ . Cette annulation est due à l'annulation de la fonction d'onde du continu correspondant à l'atome incident :

$$\phi_{p_i}(z) = 0 \quad (p_i = 0 \text{ à } \theta_i = 90^\circ)$$

Dans les mêmes conditions, le point sur la figure (9) donne la valeur de  $\sigma$  pour une énergie incidente de 63 meV. La section efficace diminue donc lorsque cette énergie croît.

La figure(10) donne la variation du logarithme de l'intensité du faisceau spéculaire en fonction du taux de couverture en lacunes

sur la face (100), pour trois angles d'incidence différents.  $\chi_A = \chi$  et  $\lambda_A = \lambda$ , ce qui veut dire que l'on ne prend pas en compte une redistribution possible de la densité électronique.

L'intensité varie exponentiellement à  $\theta$  voisin de 0 ce qui est conforme aux résultats expérimentaux disponibles.

L'allure générale décroissante puis croissante, est compréhensible si l'on regarde l'expression (69) donnant  ${}_i R_i$ . La partie imaginaire de  $Z^{(2)}$  est négative et produit donc la diminution de  ${}_i R_i$ . Lorsque le dernier terme  $\theta^2 (1-\theta)^2 |Z_M^{(2)}|^2$  devient important, le coefficient de réflexion croît. Cette augmentation importante n'est certainement pas physique et indique les termes d'ordre supérieur ne sont pas négligeables dans cette zone de taux de couverture. Les résultats obtenus ne sont donc valables que pour des valeurs de cette variable inférieure à celle correspondant au minimum.

Pour  $\theta_i = 45^\circ$ , la variation  ${}_i R_i$  dans le cas d'une perturbation prise à partir du potentiel de la surface nue à été calculée. Dans ce cas, la perturbation est plus importante, ce que reflète bien les différences d'intensité que l'on peut observer par rapport au potentiel moyen.

### V.3) - FACE (110) DU CUIVRE

Nous allons tout d'abord, voir l'effet du potentiel moyen seul sur l'intensité du faisceau spéculaire dans le cas d'un adatome en position cristallographique. Ce calcul revient à traiter correctement le problème en 1<sup>er</sup> ordre en perturbation puisque  $\langle {}_f Z_M^{(1)} \rangle$  et  $\langle |{}_f Z_M^{(1)}|^2 \rangle$ , sont nuls pour le cohérent.

On prend :

$$\chi_A = \chi ; \lambda_A = \lambda ; z_A = 1,275 \text{ \AA} ; z_e = 4,36 \text{ \AA} ; \theta_i = 45^\circ \text{ et } E_i = 21 \text{ meV.}$$

Pour  $\theta = 1$ , on retrouve donc une couche complète soit le potentiel de la surface déplacée de  $z_A$  vers l'extérieur du cristal. On remarque sur la figure (11) que l'intensité augmente jusqu'à 1 puis diminue et remonte jusqu'à la valeur initiale.

La croissance de l'intensité pour les faibles  $\theta$  est due au fait que la corrugation du potentiel moyen tend tout d'abord à diminuer pour croître à nouveau. En effet ce potentiel est obtenu en ajoutant aux composantes de Fourier du potentiel de la surface celles données par une couche d'adatoms multipliées par  $\theta$ . A  $\theta$  faible, l'amplitude de l'isopotentielle est diminuée.

La deuxième remontée, pour  $\theta$  voisine de 1, se comprend puisqu'à  $\theta = 1$  on doit retrouver la valeur à  $\theta = 0$ .

Au voisinage de  $\theta = 1$ , ce sont les lacunes qui sont les défauts. On remarque d'autre part que le minimum ne correspond pas à  $\theta = 0,5$ .

Mise à part la croissance de l'intensité pour  $\theta$  faible, l'allure de l'évolution de l'intensité avec le taux de couverture est très semblable à celle obtenue expérimentalement en étudiant l'adsorption de l'Hydrogène sur le Ni (100) [9].

Le minimum d'intensité est aussi observé à un taux de couverture inférieur à 0,5. Il semblerait donc que pour des taux de couverture moyens (0,2 à 0,7) le potentiel moyen donne, au moins qualitativement, l'allure de la variation.

Les corrections dues aux termes de la série de perturbations seront certainement importants pour des taux de couverture voisins de 0 et de 1. En tout cas, on se rend compte que l'introduction du terme  $Z_M^{(2)}$  va supprimer la croissance de l'intensité donnée par le potentiel moyen à  $\theta$  faible.

Les éléments de matrice  $t_i(\theta)$  étant faibles pour ces valeurs de  $\theta$ , nous ne retenons que le terme  $\Delta V G_0 \Delta V$  dans le calcul de  $Z_M^{(2)}$ . On néglige par là la diffusion sur le réseau périodique quand les diffusions sur deux défauts différents interviennent. La figure (12) représente la variation de l'intensité du spéculaire en fonction du taux de couverture en lacunes dans ce cas. Ce terme donne les sections efficaces reportées sur le tableau I. En ce qui concerne celle donnée par un adatome ( $\theta$  voisin de 0) on voit qu'elle est manifestement trop élevée : les éléments de matrice d'ordre supérieurs ne sont pas négligeables ou (et) la modification du potentiel par l'adatome est trop importante, ne tenant pas compte d'une redistribution électronique.

Pour les lacunes, la section efficace calculée est comparable à celle mesurée sur le Platine pour des valeurs de  $\chi_A$  comprises entre 1,1 et  $1,15 \text{ \AA}^{-1}$  soit des valeurs légèrement supérieures à celle donnée par la densité électronique d'un atome de Cuivre libre.

Avec les mêmes hypothèses générales, il est intéressant de calculer les sections efficaces de l'Hydrogène adsorbés sur Cu (110) puisqu'on connaît les valeurs expérimentales pour l'Hydrogène adsorbé sur Ni (110).

La densité électronique de l'Hydrogène est donnée par le carré de la fonction d'onde de l'électron 1S dans l'état fondamental :

$$|\psi_{1s}(\vec{r})|^2 = \frac{1}{a_0^3} e^{-2a_0^{-1}|\vec{r}|} \quad a_0 \text{ est le rayon de Bohr.}$$

Nous avons ajusté un Yukawa sur cette densité en deux points pour déterminer  $\lambda_A$  et  $\chi_A$ . Les valeurs trouvées dépendent des points choisis pour l'ajustement, nous avons pris le couple de points donnant une bonne normalisation :

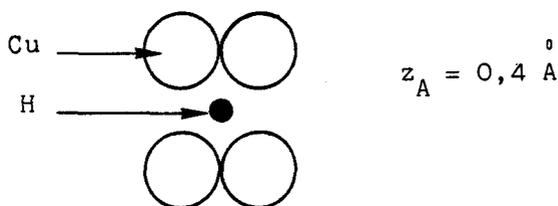
$$\lambda_A \int \frac{e^{-2\chi_A |\vec{r}|}}{|\vec{r}|} d\vec{r} = 1$$

On obtient :

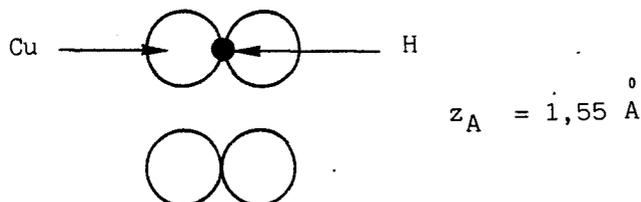
$$\lambda_A = 0,246 \text{ (u.a.)}^{-2}, \quad \chi_A = 1,648 \text{ \AA}^{-1}$$

L'Hydrogène étant différent des atomes du substrat (Cuivre), nous ne pourrions parler a priori de position cristallographique. Toutefois en prenant un rayon de covalence égal à 0,4 Å, l'on peut calculer  $z_A$  en supposant que l'Hydrogène s'adsorbe :

- Soit en position "basse" :



- Soit en position "haute" :



Cette position correspond à une adsorption en structure P2 x 1[11]

- soit dans une position intermédiaire

La section efficace calculée en fonction de  $z_A$  (pour les mêmes valeurs des autres paramètres que ci-dessus) est donnée sur la figure (13).

La valeur déterminée expérimentalement est de  $32 \text{ \AA}^2$ , on la retrouve pour une valeur de  $z_A = 1 \text{ \AA}$ .

Afin de voir l'influence d'une modification de la densité électronique, on fait varier  $\chi_A$  pour  $z_A = 1,548 \text{ \AA}$ , cas le plus défavorable. L'on retrouve alors la section efficace de  $32 \text{ \AA}^2$  pour  $\chi_A = 2,05 \text{ \AA}^{-1}$ , soit une valeur 25 % supérieure à celle donnée par le carré de la fonction d'onde électronique de l'Hydrogène libre. Il devient donc évident qu'une incertitude demeure quant à la valeur à attribuer aux deux paramètres  $z_A$  et  $\chi_A$ . D'autres informations expérimentales comparées aux valeurs calculées permettraient de lever cette indétermination.

Parmi l'ensemble de ces informations, les sections efficaces sur les pics de diffraction sont peut-être les plus aisées à mesurer et sont en tout cas simples à calculer.

TABLEAU I

$\chi_A^0 (A^{-1})$	$\Sigma_{\text{lacunes}}^0 (A^2)$	$\Sigma_{\text{adatomes}}^0 (A^2)$
1,05 (= $\chi$ )	402	$1,19 \cdot 10^5$
1,1	169	
1,15	76	
1,2	44	

BU  
LILLE

S $\bar{e}$ ction efficace d' un d $\acute{e}$ faut (adatome ou lacune)  
sur la face Cu(110) en fonction de la port $\acute{e}$ e  
du potentiel d $\bar{u}$  au d $\acute{e}$ faut.

#### V.4) - DISCUSSIONS

Ne disposant pas de valeurs expérimentales de la section efficace d'un adatome de Cuivre, sur le cuivre nous nous sommes contentés de les comparer aux valeurs mesurées pour CO, H ou lacunes sur des surfaces de platine ou de Nickel ; l'ordre de grandeur de cette section efficace mesurée est de 30 à 150 Å<sup>2</sup>.

Dans le cas des plus faibles perturbations (lacunes, Hydrogène) les termes d'ordre supérieur à 2 dans la série de perturbation auront certainement une influence mineure. Il est toutefois difficile d'estimer leur valeur. Il est sûr qu'il ne sont pas négligeables pour des taux de couvertures supérieurs à 0,1.

Les valeurs des sections efficaces obtenues sont très comparables aux valeurs expérimentales et peuvent être ajustées à celles-ci par une légère modification de la portée du potentiel ou de la position de l'adsorbat. Dans ces deux cas, on peut envisager d'ajuster un potentiel de telle sorte que les sections efficaces sur le pic spéculaire et les pics de diffraction soient reproduites par le calcul et ceci lorsque les paramètres expérimentaux varient (énergie et angle d'incidence par exemple).

Quant à un adatome de Cuivre sur le Cuivre, les valeurs calculées de la section efficace sont 2 à 3 ordres de grandeur plus grands. Dans ce cas, le terme du second ordre ne représente pas correctement la série de perturbation et il serait nécessaire de calculer des termes d'ordres supérieurs. En principe ce calcul est réalisable à condition d'y consacrer le temps de programmation et le temps de calcul nécessaires. On peut aussi se poser le problème de la rapidité de conver-

gence de la série dans ce cas là. Toutefois, une autre question se pose sur la représentation du potentiel perturbatif que nous avons utilisé. On sait que lorsqu'une impureté est introduite dans un cristal, il se produit une redistribution de la densité électronique autour de cette impureté, pouvant conduire à une densité oscillante type oscillations de Friedel. On ne serait donc pas surpris si une telle redistribution apparaît autour d'un adatome ou d'une adlacune ; ceci conduirait à une modification des paramètres du potentiel perturbatif et donc la valeur de la section efficace. Corrélativement, la limitation au terme du second ordre dans la série de perturbation deviendrait peut-être possible.

En toute rigueur, il serait nécessaire d'introduire dans le potentiel perturbatif une partie attractive qu'il est difficile d'apprécier. Si celle-ci donne un élément de matrice réel positif et si elle vient à se retrancher du potentiel répulsif, elle contribuera à diminuer l'élément de matrice  $\vec{K}_f \vec{v} \vec{K}_i$  total et par conséquent à diminuer la section efficace.

Les résultats donnés par le potentiel moyen semblent, dans la région des  $\theta$  moyens (voisins de 0,5) correspondre qualitativement aux résultats expérimentaux. C'est en effet dans cette région que la correction apportée par les termes  $Z_M$  doit être la plus faible. Autour de  $\theta = 0,5$ , la distribution au hasard reviendrait à déplacer d'une cellule les atomes préalablement disposés de façon régulière.

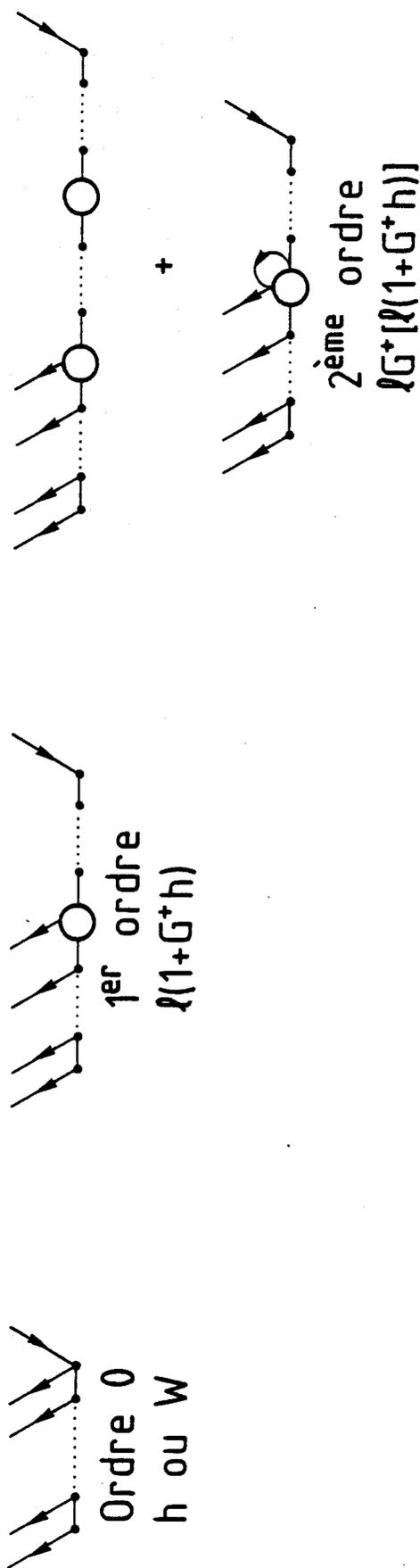


FIGURE 1 : Représentation de la diffusion simple et multiple par une surface avec des défauts isolés



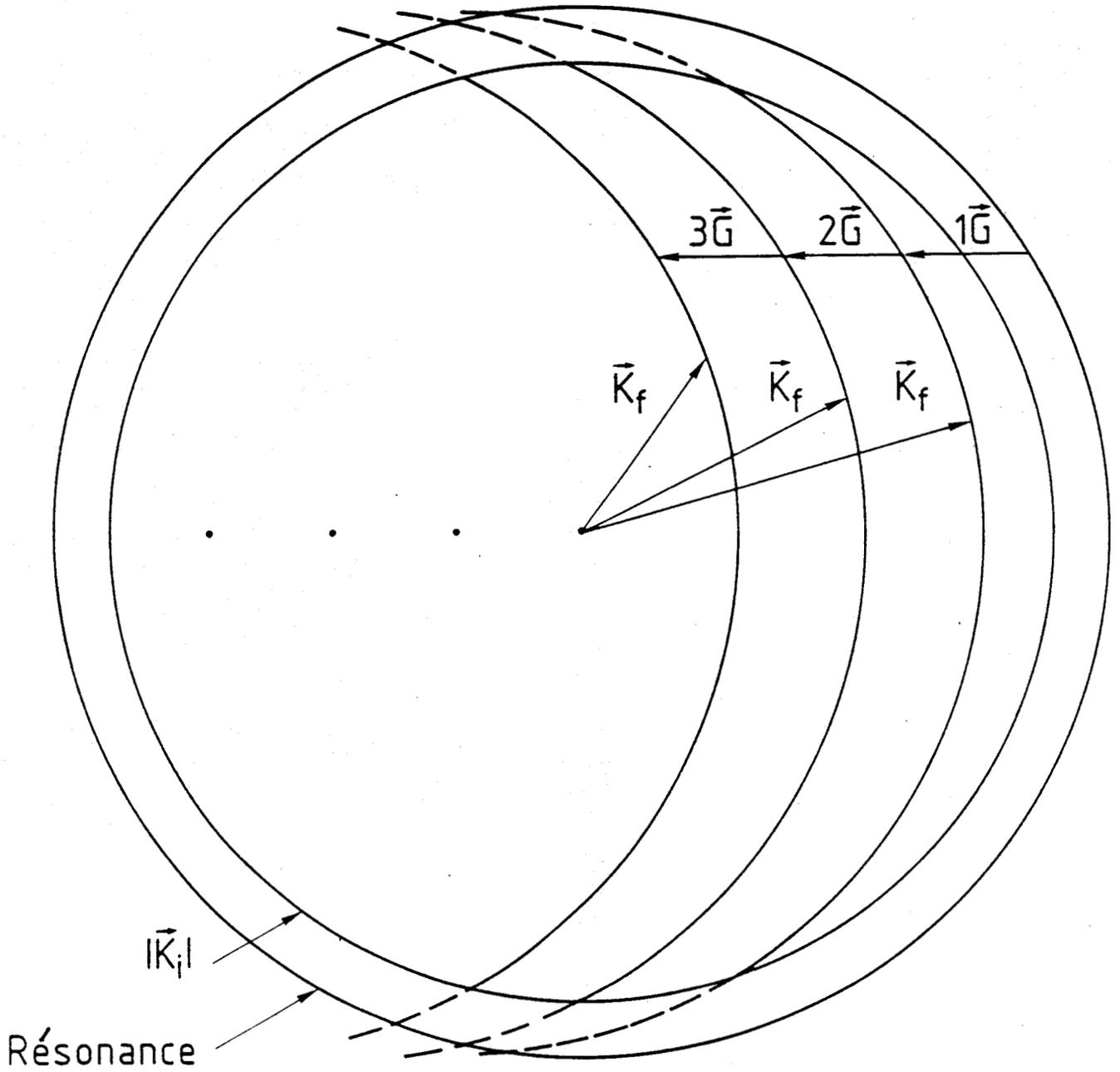


FIGURE2 : Cercle d'Ewald représentant les lieux des résonances

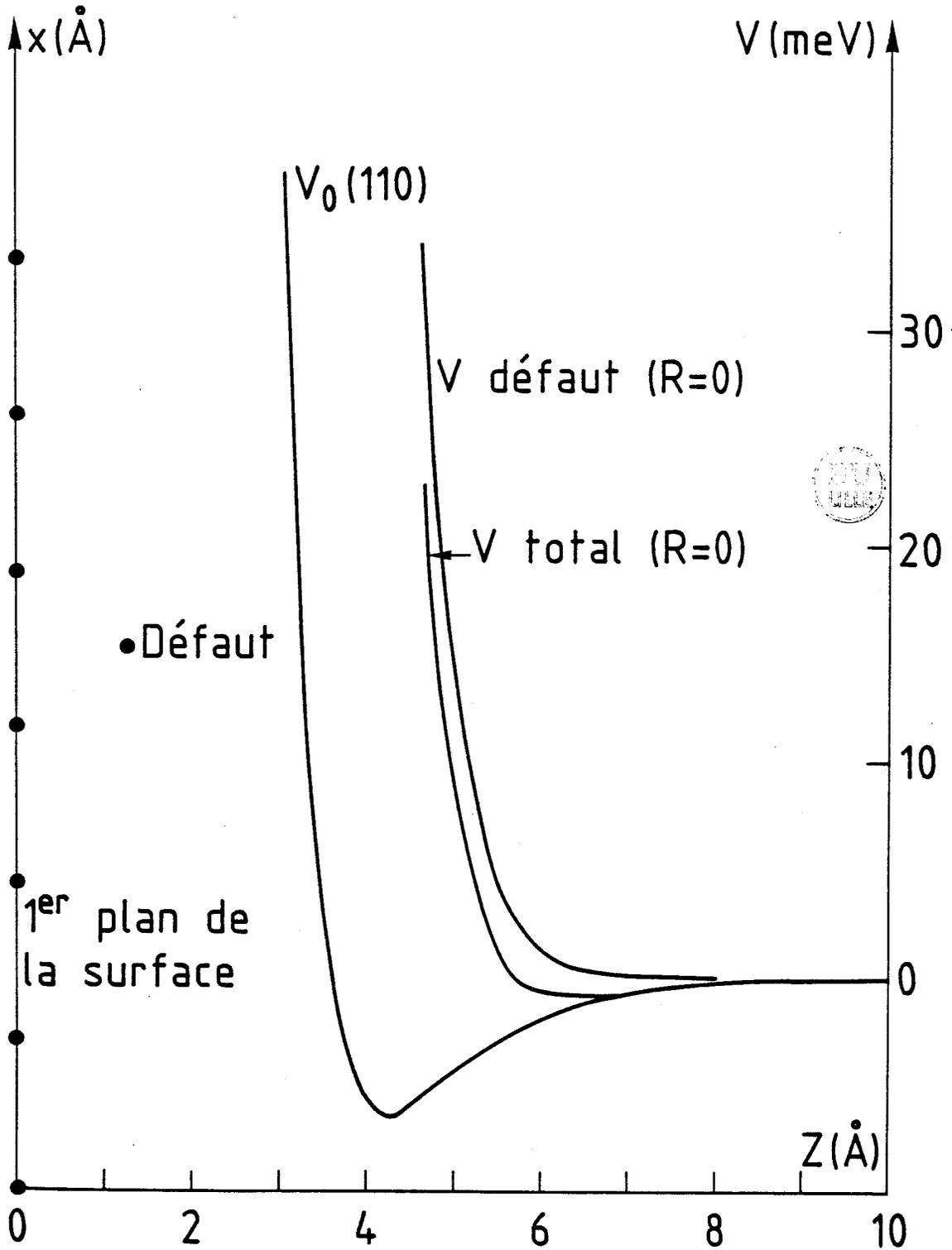


FIGURE 3 : Composante de Fourier d'ordre 0 du potentiel de la surface propre. potentiel répulsif introduit par le défaut et le potentiel total, représentés dans un plan normal à la surface et contenant le défaut.

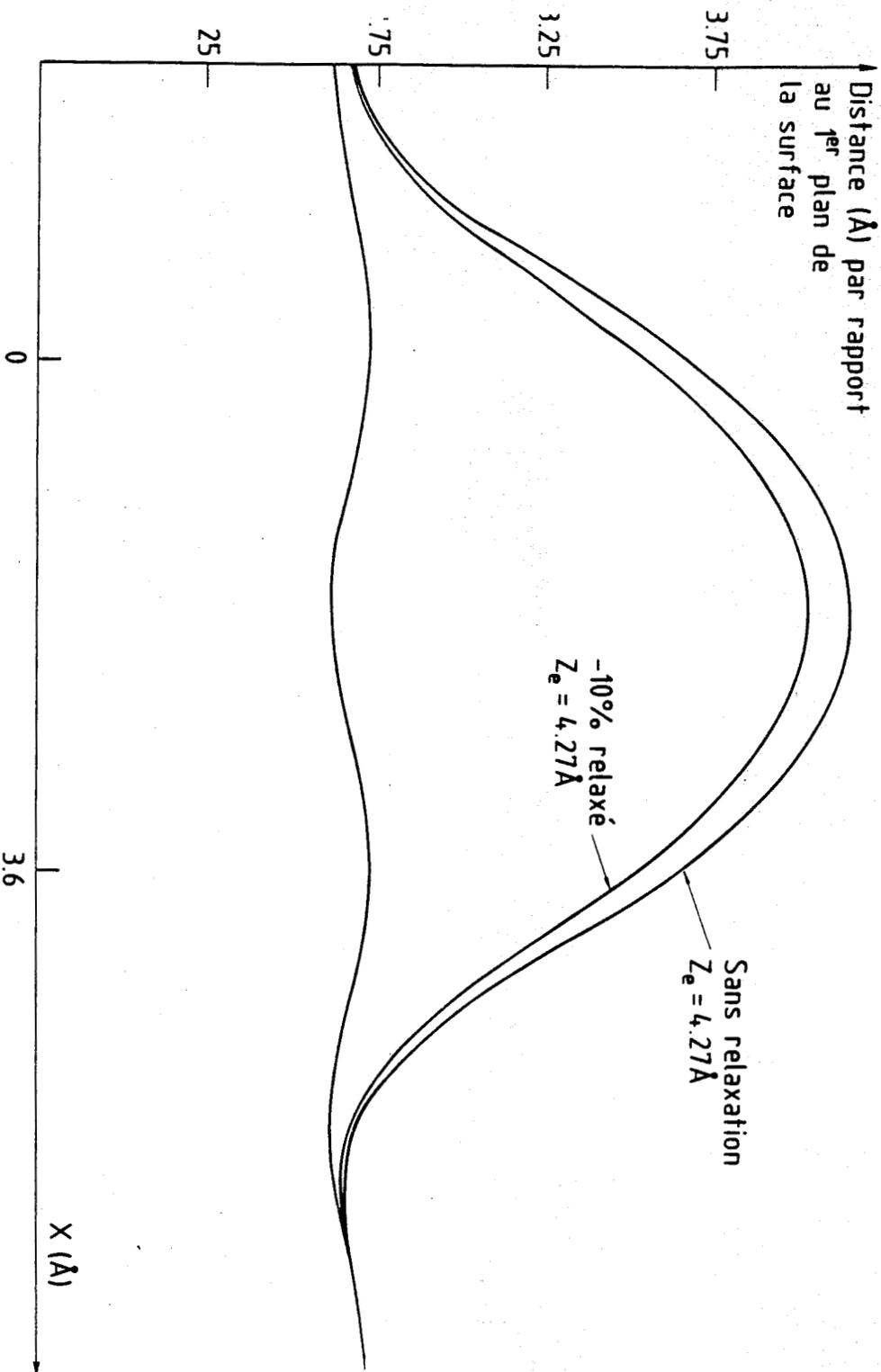


Fig. 4: Isopotentielles d'un adatome du cuivre sur Cu(110)

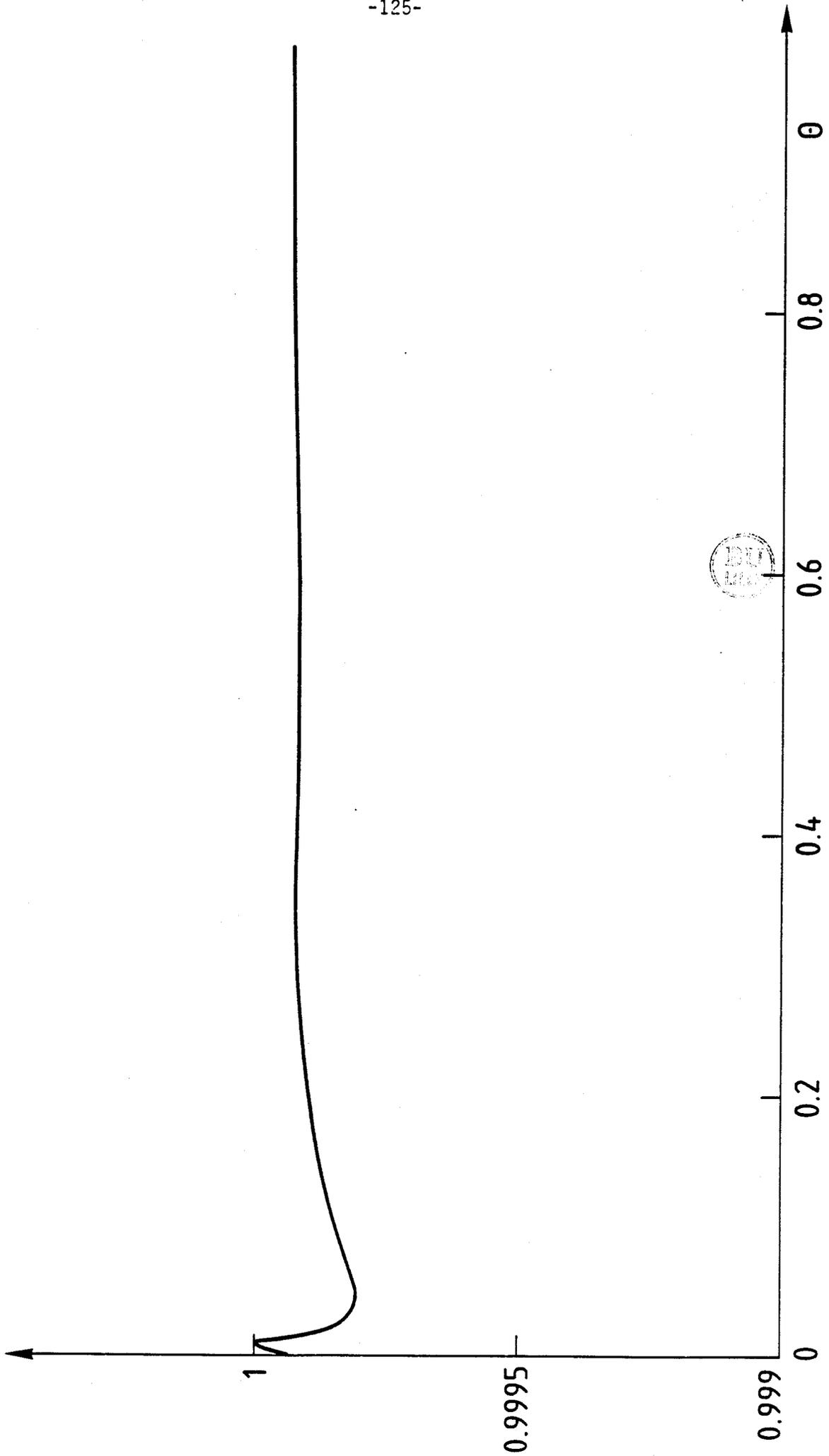


FIGURE 5 : Evolution du pic spéculaire diffusé par le potentiel moyen en fonction du taux de couverture sur Cu(100).  $E_i=21$  meV ;  $\alpha=45^\circ$

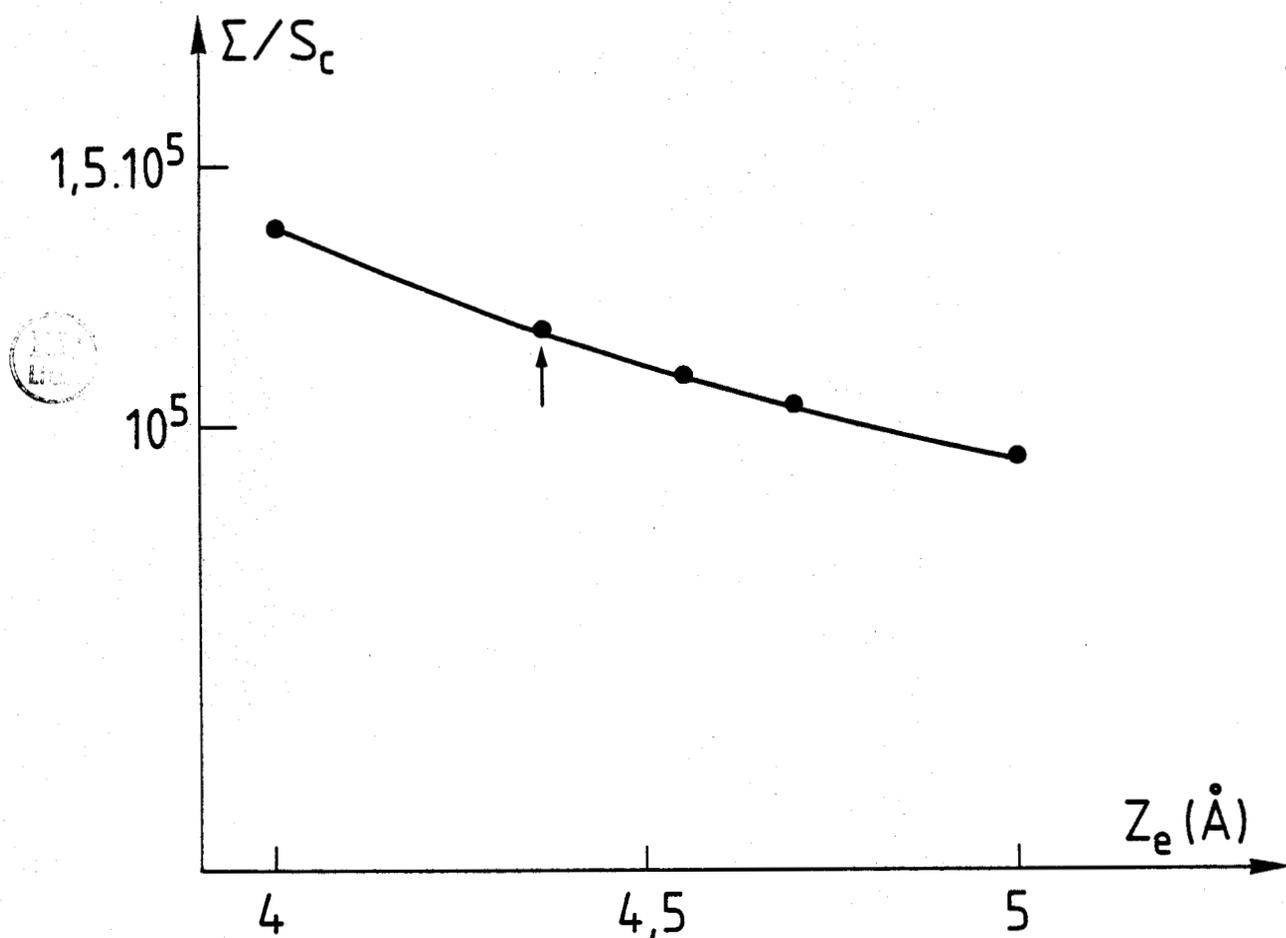


FIGURE 6 : Evolution de la section efficace en fonction de  $Z_e$   
(les autres paramètres sont définis dans le texte)

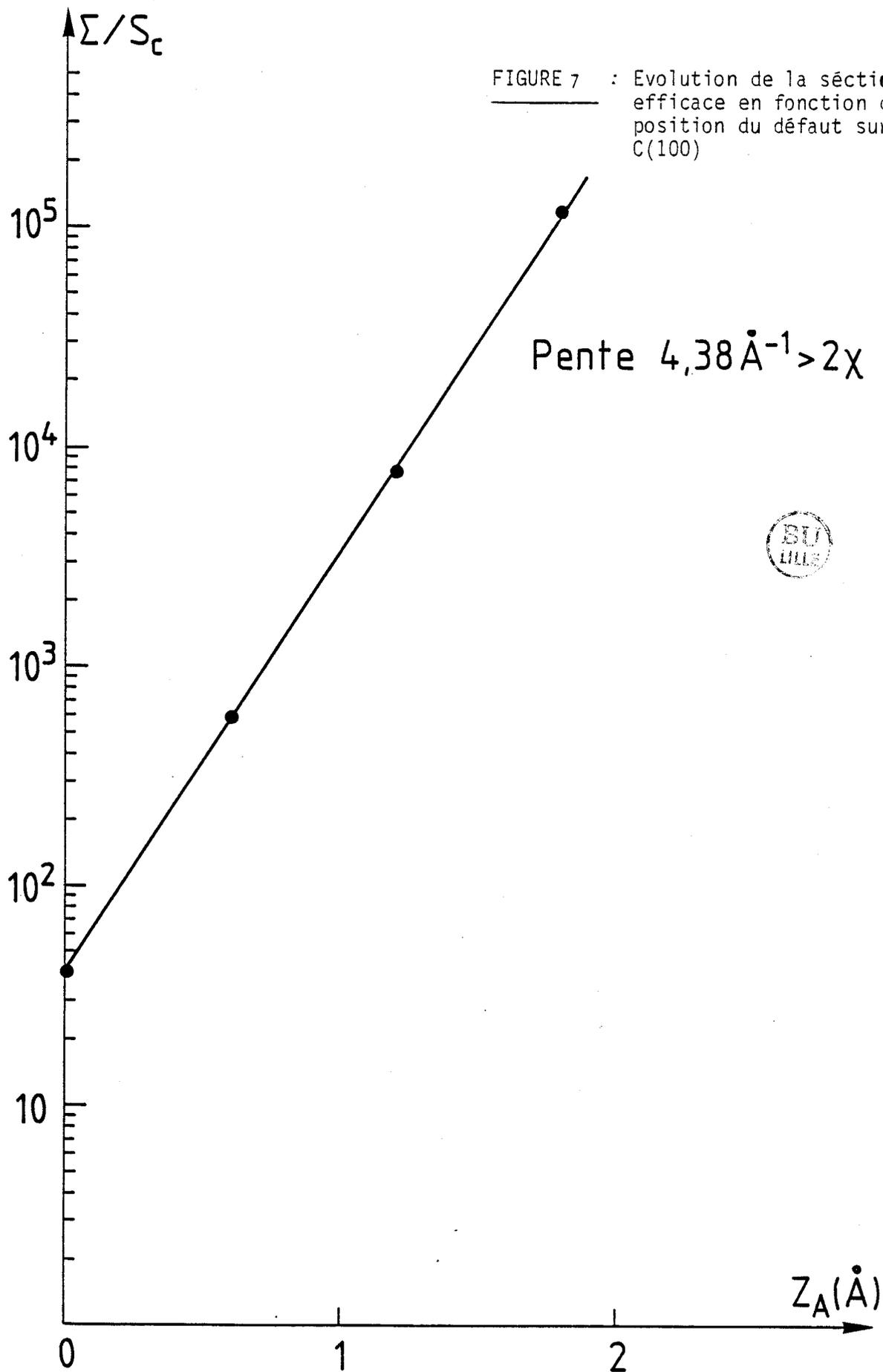


Fig. 8 : Evolution de la section efficace en fonction du paramètre de l'exponentielle du potentiel.

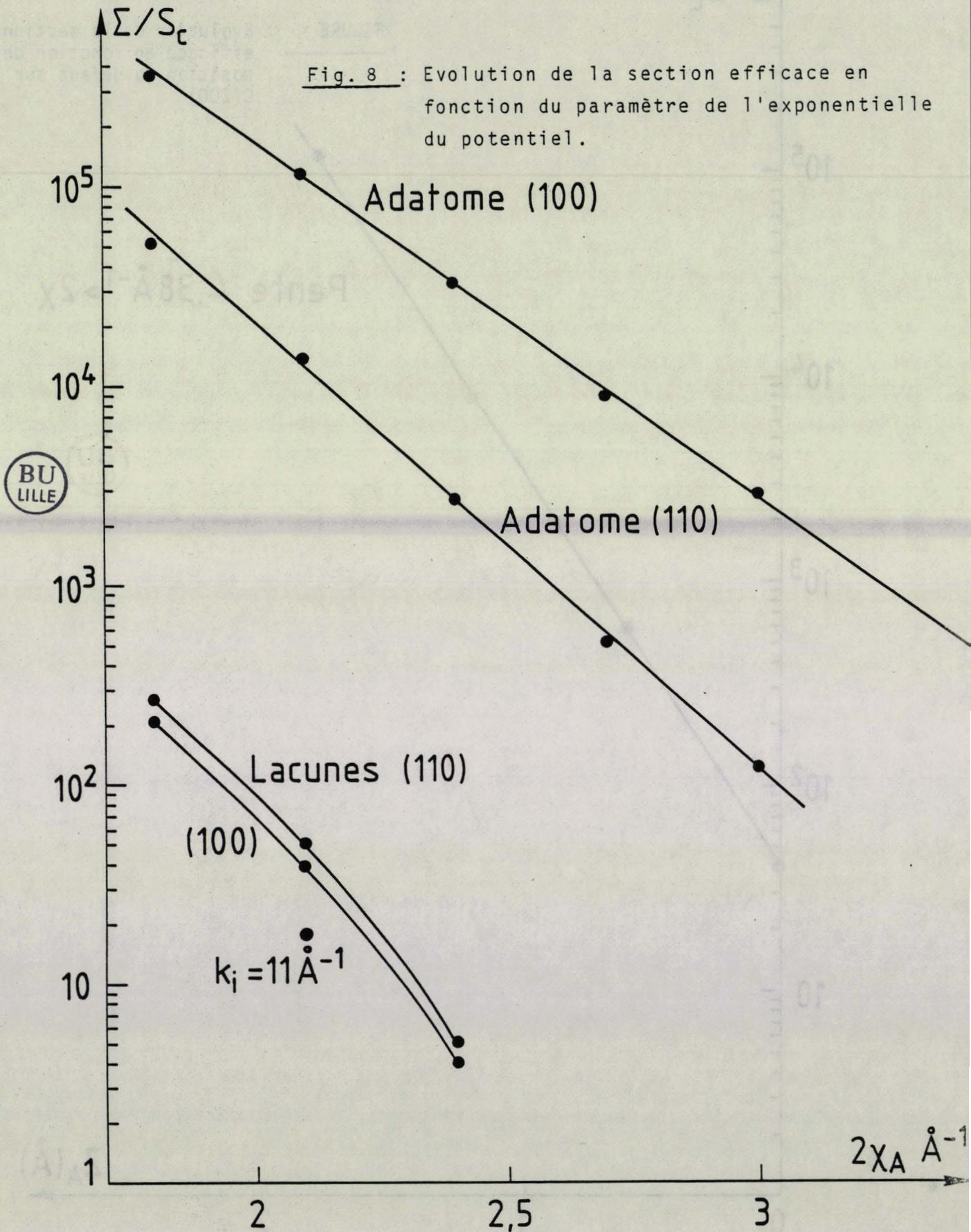
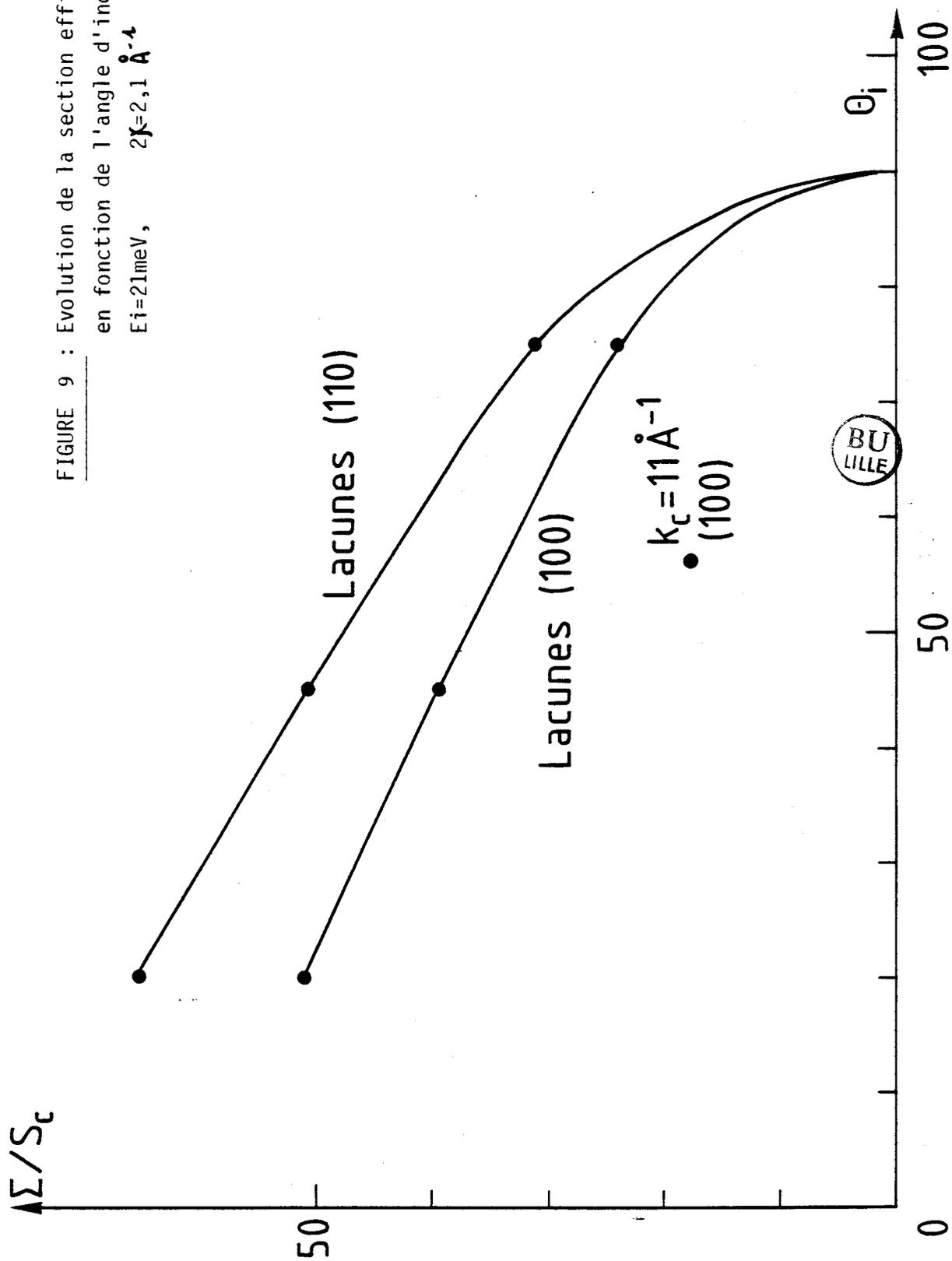


FIGURE 9 : Evolution de la section efficace  
en fonction de l'angle d'incidence  
 $E_i=21\text{meV}$ ,  $2\lambda=2,1 \text{ \AA}$



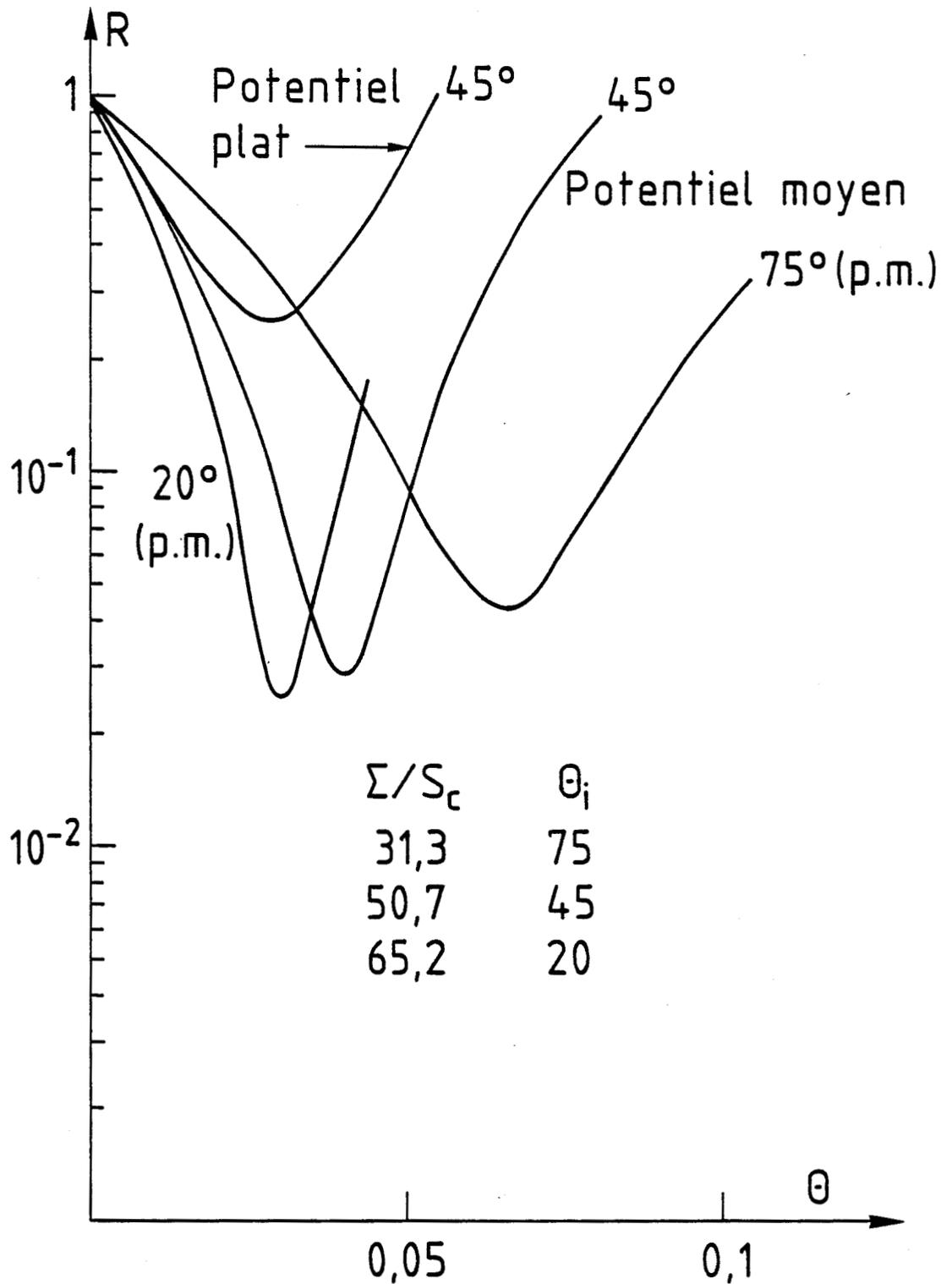
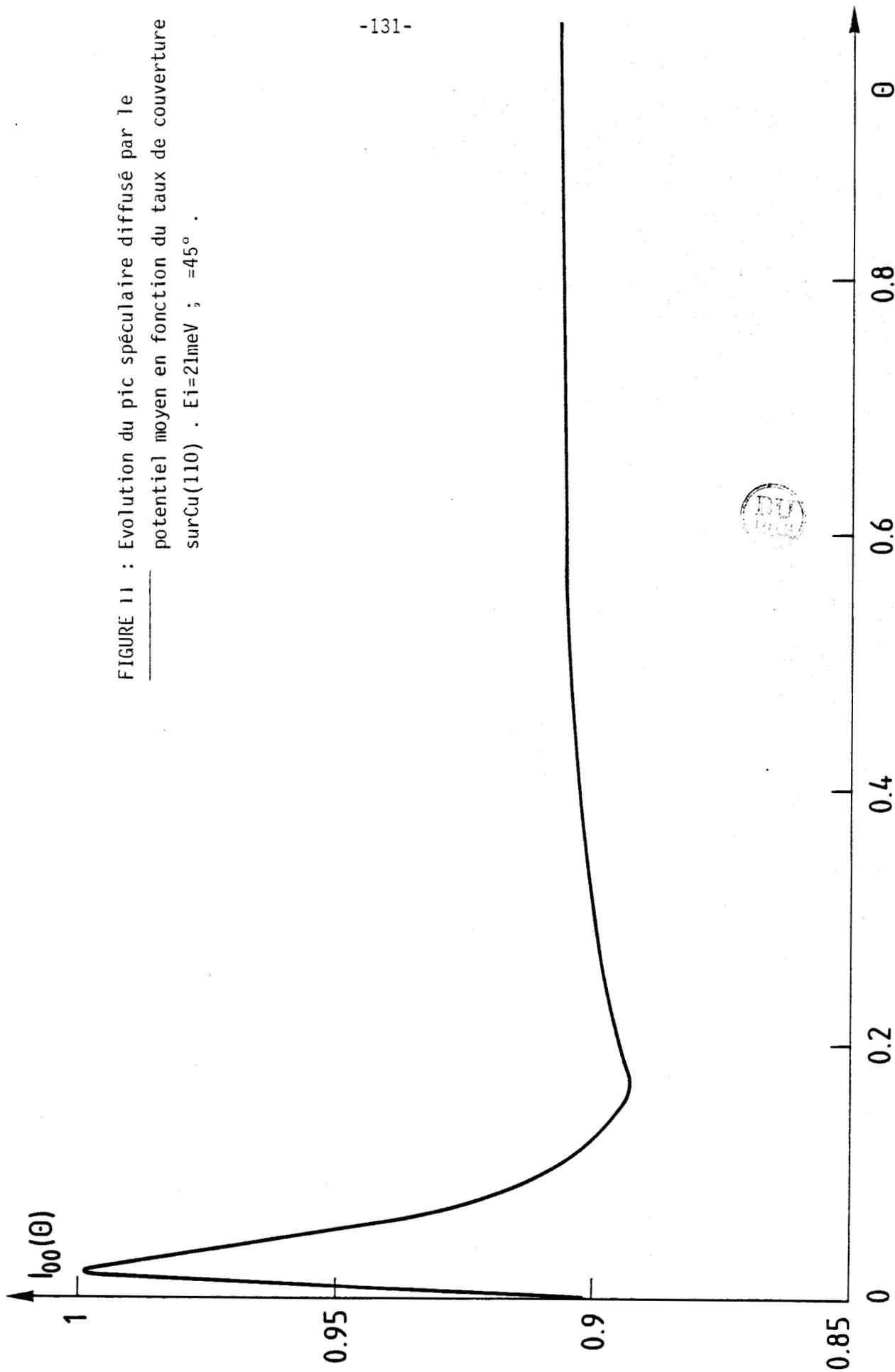


Fig. 10 : Evolution de l'intensité du pic spéculaire en fonction du taux de couverture en lacunes sur la face Cu(100).

FIGURE 11 : Evolution du pic spéculaire diffusé par le potentiel moyen en fonction du taux de couverture sur Cu(110) .  $E_i=21\text{meV}$  ;  $\approx 45^\circ$  .



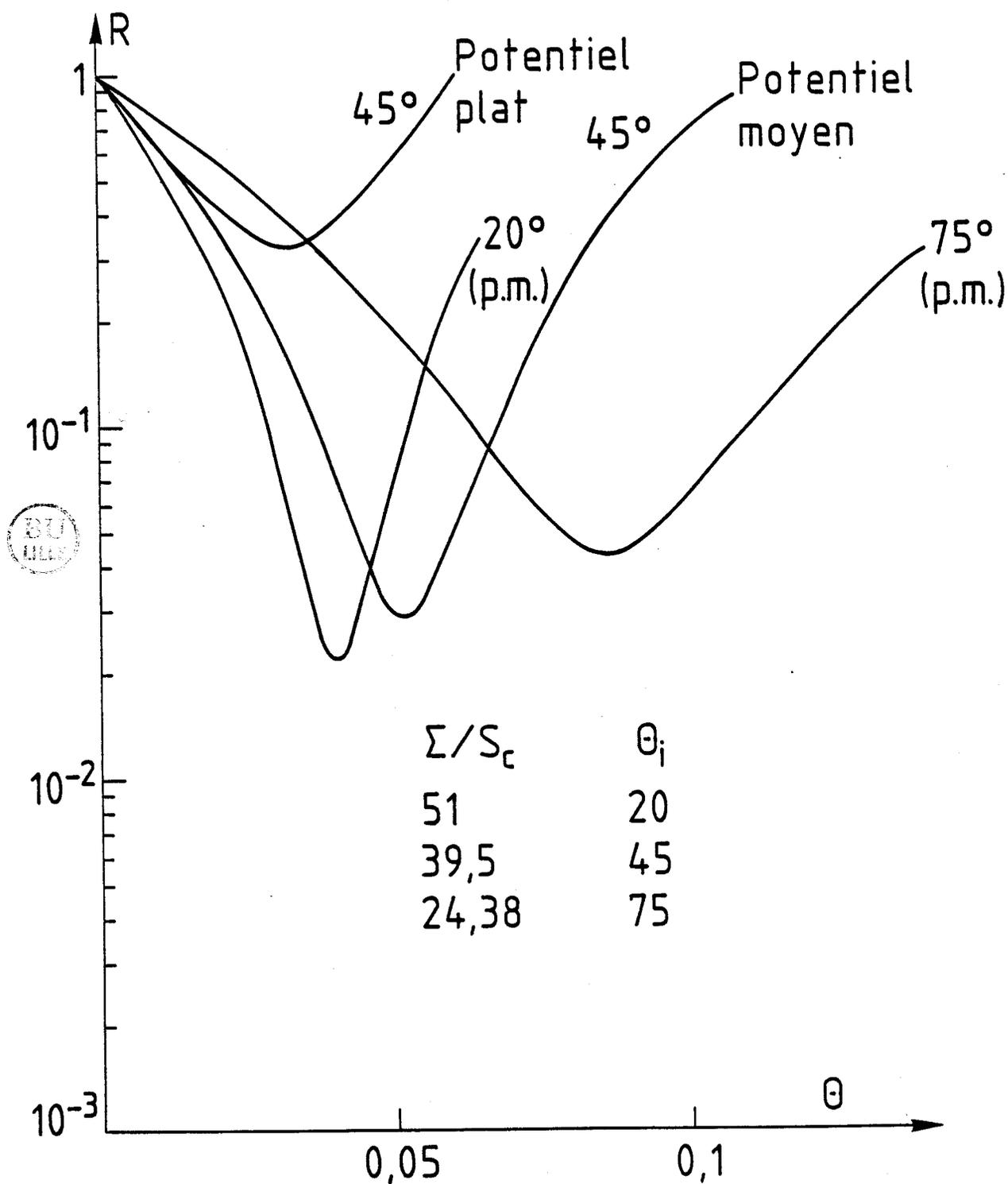


Fig. 12 : Evolution de l'intensité du pic spéculaire en fonction du taux de couverture de lacunes sur la face Cu(110).

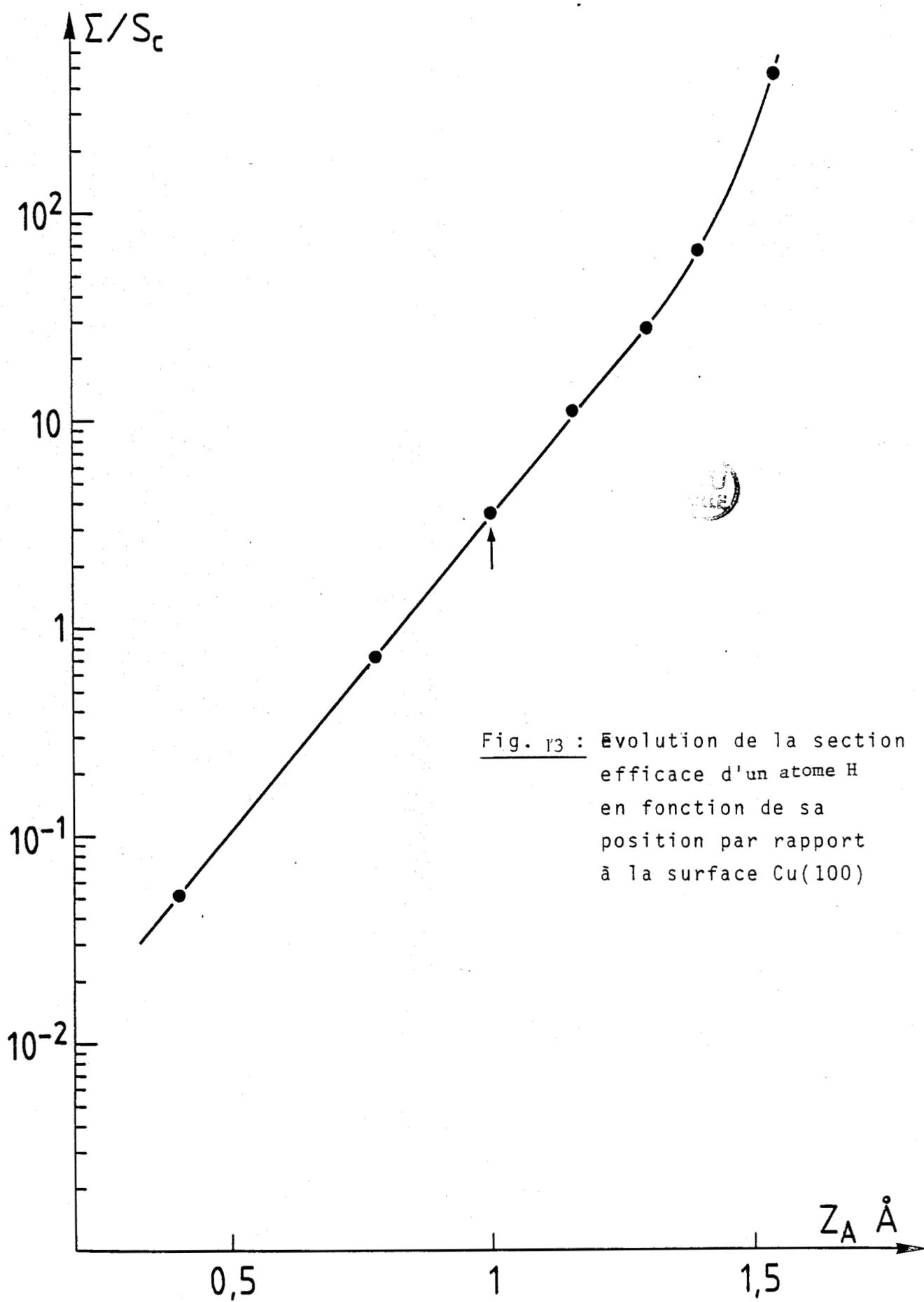


Fig. 13 : Évolution de la section efficace d'un atome H en fonction de sa position par rapport à la surface Cu(100)

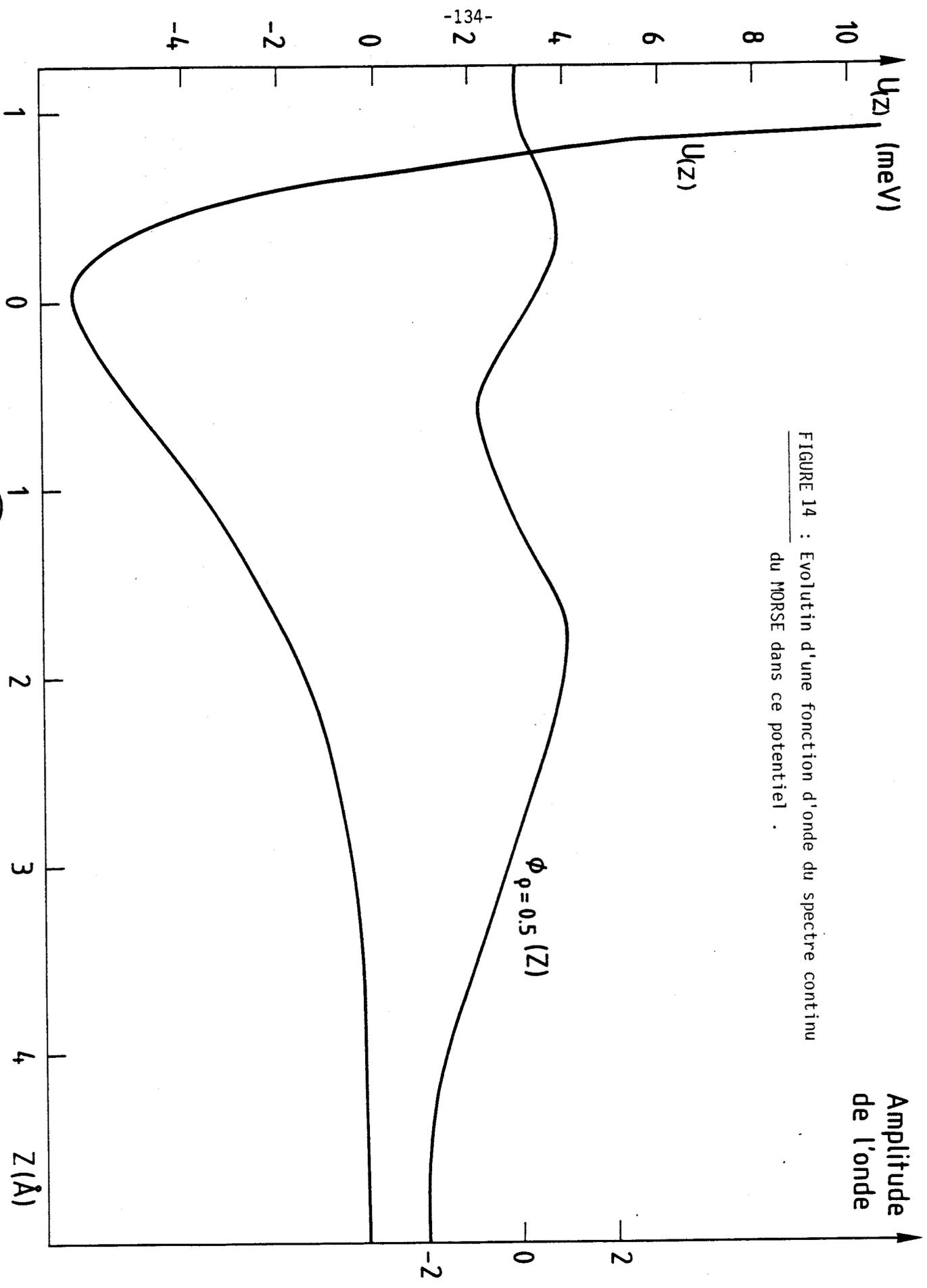
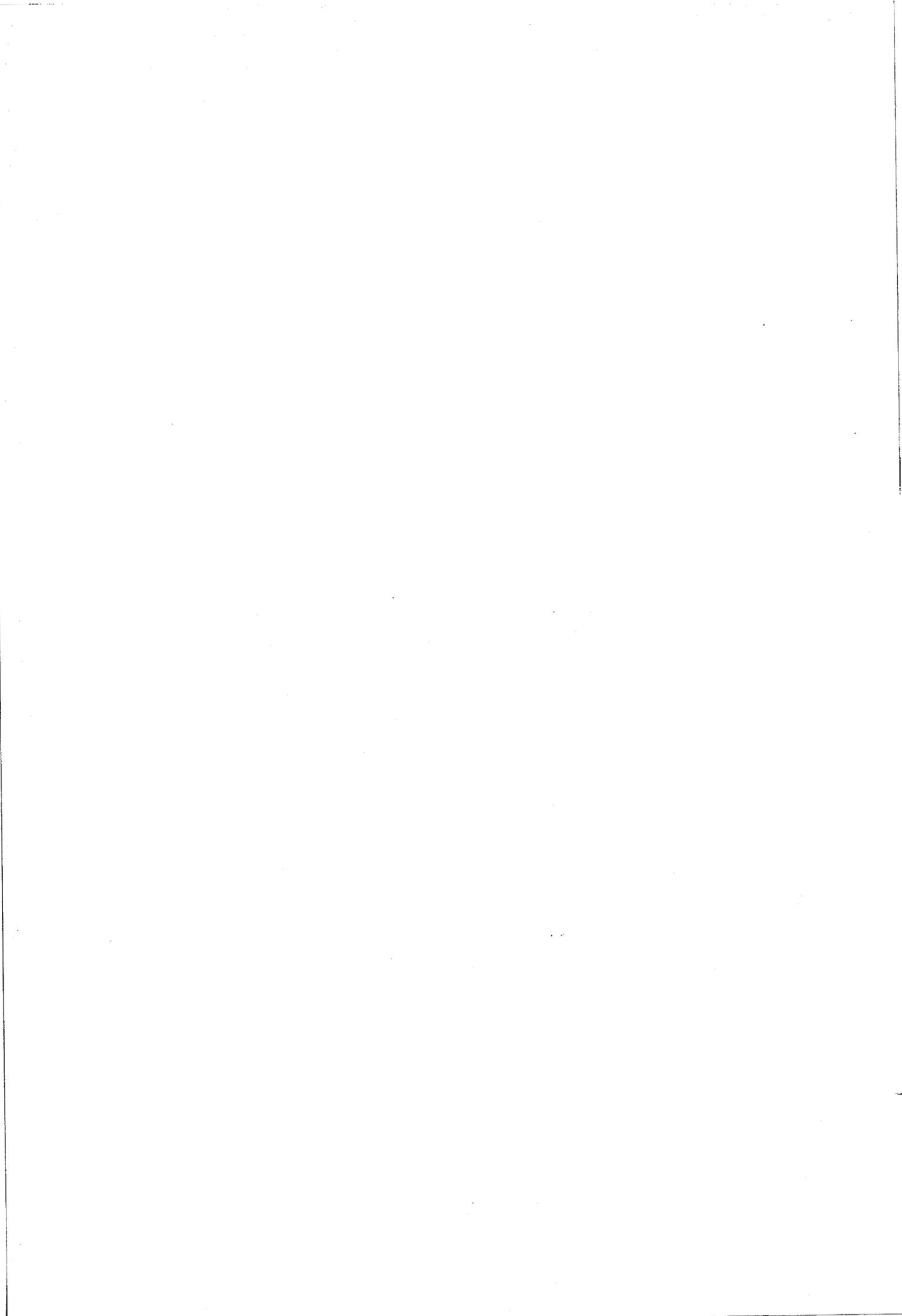


FIGURE 14 : Evolution d'une fonction d'onde du spectre continu du MORSE dans ce potentiel .

CONCLUSION





L'étude expérimentale des surfaces périodiques (111), (100), (110), (113), (115) et (117) du Cuivre par la diffraction d'atomes d'Hélium a été menée à bien. On a montré que l'on pouvait obtenir, avec une bonne précision, le potentiel d'interaction. La partie répulsive de ce dernier étant reliée à la densité électronique de la surface, l'on a pu obtenir des renseignements sur cette densité en la supposant égale à une simple sommation de densités individuelles d'atomes libres formant le cristal.

D'autre part, la dépendance en température des intensités diffractées a été interprétée à l'aide d'un modèle simple tenant compte des échanges de phonons avec le cristal et des effets anharmoniques. Ceci a permis la détermination des déplacements carrés moyens du potentiel. Pour les faces (110), (113), (115) et (117), à partir d'une certaine température qui dépend de la face, les intensités mesurées sont plus faibles que celles données par l'interprétation inélastique. Cet écart est vraisemblablement dû à la création de défauts à l'échelle atomique. Afin d'avoir des comparaisons quantitatives avec les résultats expérimentaux nous avons établi un modèle théorique élaboré.

Nous avons présenté une théorie de la diffusion d'atomes neutres par des surfaces présentant des défauts (adatoms, adlacunes,...) et ce dans le formalisme de la matrice T. En considérant le potentiel périodique de la surface comme point de départ, l'influence des défauts a été introduite comme une perturbation.

Nous avons obtenu ainsi la solution exacte sous forme d'une série de perturbation où le terme d'ordre 0 représente la solution exacte de la diffusion par la surface propre périodique. Les autres termes contiennent successivement les diffusions simple, double et multiple par les défauts ; ces diffusions sont couplées à la diffusion multiple par le réseau périodique.

Chaque terme de la série de perturbation contient la transformée de Fourier de la fonction de corrélation des positions des défauts (facteur de structure) et un facteur dépendant essentiellement du potentiel ajouté par les défauts et contenant le couplage de la diffusion entre défauts et réseau périodique.

La même approche théorique a été conduite en resommant une partie des termes de la série de perturbation et l'on est amené alors à considérer le potentiel moyen comme nouveau point de départ (nous entendons par potentiel moyen, la moyenne du potentiel total, sur la distribution des défauts). Ce potentiel moyen est périodique dans le cas d'une adsorption homogène des défauts sur un réseau de sites périodiques. On réduit ainsi l'importance de la perturbation introduite par les défauts sur le potentiel périodique et puis, lorsque la distribution des défauts est aléatoire, les transformées de Fourier des fonctions de corrélation, sur les positions des défauts, deviennent indépendantes des composantes parallèles à la surface des vecteurs d'onde et sont uniquement fonctions du taux de couverture en défauts. Dans ce cas, le calcul de la forme de la diffusion incohérente pourra donner directement des informations sur la modification du potentiel d'interaction apportée par les défauts.

D'autre part, sous l'hypothèse d'additivité des potentiels, nous avons utilisé un potentiel type Yukawa déduit de la densité électronique du défaut, pour représenter l'interaction entre ce dernier et l'atome incident.

Le calcul, au deuxième ordre en perturbation, avec les caractéristiques définies ci-dessus, dans le cas de lacunes sur une face dense du Cuivre ainsi que pour un adsorbat d'Hydrogène sur la face (110) du Cuivre, donne des valeurs de la section efficace comparables à celles mesurées. Une légère modification des paramètres, attachés à la densité électronique ajoutée ou retranchée par le défaut, modifie cette section efficace.

Ainsi, pour un même défaut, si on disposait d'un large éventail de mesures de cette grandeur (en fonction des conditions d'incidence) ou/et déduites de la diminution de l'intensité des pics diffractés, on pourrait ajuster ces paramètres afin d'obtenir un bon potentiel d'interaction atome-défaut ainsi que la localisation de celui-ci par rapport à la surface (relaxation par exemple...).

Dans le cas d'un adatome du Cuivre sur une face (100) ou (110) du Cuivre, la section efficace calculée est très grande ( $> 10^4 \text{ \AA}^2$ ) et ne peut avoir de signification physique. Le potentiel tel qu'il a été introduit induit une perturbation importante et par conséquent le calcul limité au second ordre n'est plus valable. On peut d'ailleurs dans ce cas se poser la question de la convergence de la série de perturbations. Toutefois, en ajoutant les densités électroniques des atomes libres pour construire le potentiel, nous ne tenons pas compte des effets de redistribution électronique. Ces effets devront conduire à diminuer l'effet du potentiel ajouté par le défaut et par conséquent à une réduction de l'importance de la perturbation.

Ainsi, un calcul réaliste de la densité électronique autour d'un défaut adsorbé donnerait un potentiel moins corrugué.

Cette approche, d'une part, montre que la diffusion d'Hélium est très sensible à la présence de défauts à la surface et peut être utilisée pour analyser un certain nombre d'études expérimentales déjà disponibles. D'autre part, elle suggère aux théoriciens d'étudier les questions de redistribution électronique autour d'un défaut en surface et aux expérimentateurs de collecter une plus large gamme d'informations de défauts sur les pics de diffraction. Finalement le calcul d'autres termes de la série de perturbation pourrait, sous réserve de convergence, s'appliquer à des perturbations plus importantes induites par des cas plus complexes comme le début d'une transition rugueuse sur les métaux par exemple.

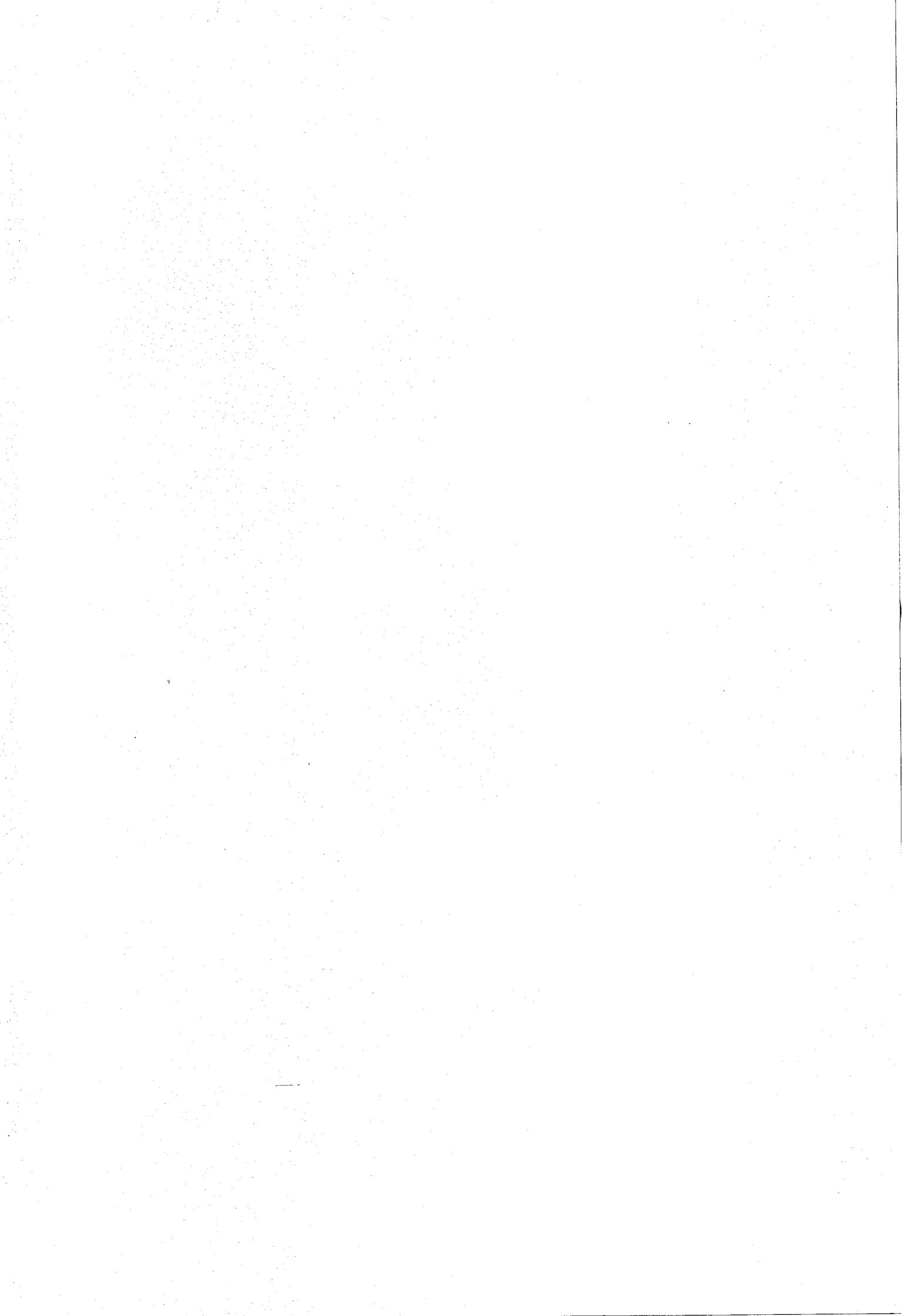
BIBLIOGRAPHIE (Partie B)

- [1] G. Armand, and J.R. Manson, J. Physique 44 (1983) 473
- [2] S. Chandrasekhar, Rev. Mod. Phys. 15 (1943) 8.
- [3] N. Esbjerg and J.K. Norskov, phys. Rev. letters 45 (1980) 807.
- [4] Y. Takada and W. Kohn, Phys. Rev. letters 54 (1985) 470.
- [5] D. HANEMAN and R. HAYDOCK, J. Vac.Sci. and Tech.21(1982)330.
- [6] E. CLEMENTI and C. ROETTI, At. Data Nucl. Data Tables 14(1974)117.
- [7] F. HERMAN and S.SKILLMAN, Atomic Structure Calculation (Prentice Hall, Englewood Clifs, NJ, 1963).
- [8] Pour CO/Pt (111).  
B. Poelsema, R.L. Plamer, G. Mechttersheimer and G.Comsa,  
Surf. Sci. 117 (1982) 60.  
B. Poelsema, S.T. De Zwart and G. Comsa, Phys. Rev. Letters,  
49 (1982) 578.  
B. Poelsema, R. Palmer, S.T. De Zwart and G. Comsa, Surf. Sci.,  
126 (1983) 641.  
Pour des lacunes sur Pt (111).  
G. Comsa, communication privée.
- [9] H. Wilsch and K.H. Rieder, J. Chem. Phys. 78 (12), (1983), 7491.
- [10] D.F. Mason, R. Candano and B.R. Williams, Phys. Rev. letters  
47 (1981) 1141.
- [11] K.H. Rieder and T. Engel



**ANNEXE A :**

**NORMALISATION ET PROJECTEUR**



Nous choisissons un cristal dont la surface avec une dimension finie  $L_x, L_y$ . Cette surface est périodique et formée de sites de dimensions  $a_x, a_y$ , cellules du cristal sans défauts.

on a :  $L_x = N_x a_x$

et  $L_y = N_y a_y$

En considérant une boîte de dimensions  $L_x, L_y$  les fonctions propres sont  $e^{i(K_x x + K_y y)}$ . Les conditions cycliques imposent :

$$e^{iK_x L_x} = e^{iK_y L_y} = 1$$

d'où  $K_x = \frac{2\pi n_x}{L_x}$  et  $K_y = \frac{2\pi n_y}{L_y}$



où  $n_x$  et  $n_y$  sont des entiers positifs ou négatifs

en posant  $\vec{G}_1 = \frac{2\pi}{a_x}$  et  $\vec{G}_2 = \frac{2\pi}{a_y}$

il vient :

$$K_x = \frac{n_x}{N_x} G_1 \quad ; \quad K_y = \frac{n_y}{N_y} G_2$$

La composante parallèle à la surface des fonctions d'onde normalisée de l'Hamiltonian  $H_0$ , s'écrit :

$$\phi_{\vec{K}_m}(\vec{R}) = \frac{1}{(L_x L_y)^{1/2}} e^{i\vec{K}_m \cdot \vec{R}} \quad > \quad \iint_{\phi}^* \vec{K}_m \phi_{\vec{K}_1} \quad d\vec{R} = \delta_{\vec{K}_1 - \vec{K}_m}$$

En passant à la limite  $L_x$  et  $L_y$  tendant vers l'infini et en prenant

$$| \phi_R \rangle = | e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \rangle$$

on a

$$\iint d\vec{R} \phi_{\vec{K}_1}^* \phi_{\vec{K}_2} = (2\pi)^2 \delta(\vec{K}_2 - \vec{K}_1)$$

et le projecteur de l'Hamiltonian  $H_0$ , s'écrit :

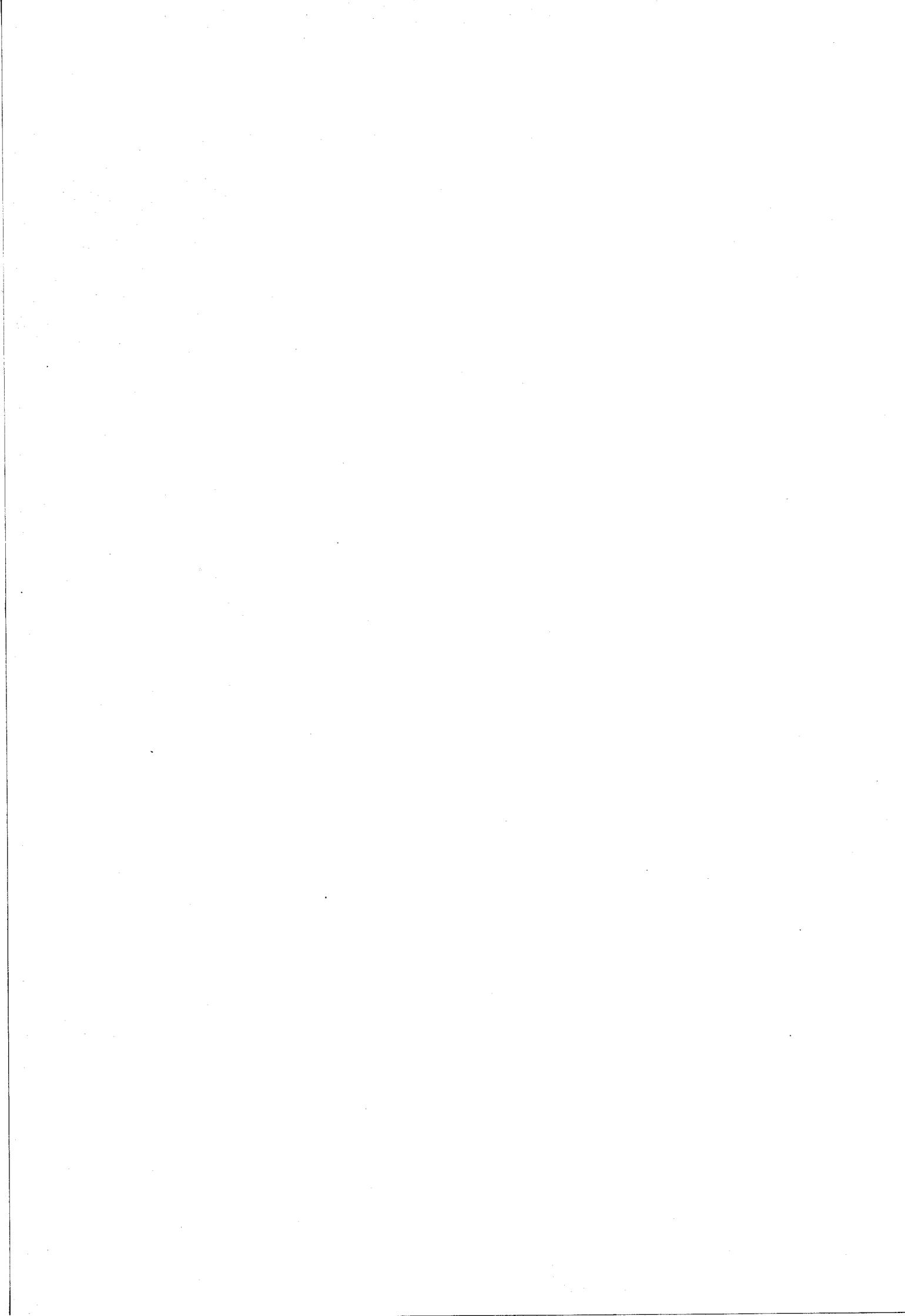
$$P = \frac{1}{4\pi^2} \int d\vec{K} | e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \rangle \langle e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} | \int_0^\infty dp | \phi_p(z) \rangle \langle \phi_p(z) |$$

$$\sum_n | \phi_n(z') \rangle \langle \phi_n(z) |$$

où  $\phi_p$  et  $\phi_n$  sont respectivement les fonctions propres du continu et des états liés de  $U(z)$ .

**ANNEXE B :**

**COEFFICIENT DE REFLEXION DIFFERENTIEL**



Ce coefficient se calcule dans un angle solide  $d\Omega$ . Pour l'obtenir, on doit multiplier l'intensité  $\frac{\pi^2}{16 p_i p_f} |F_{fi}|^2$  par la densité d'état en  $\vec{K}$  autour de  $\vec{K}_f$  (état final).

on a 
$$\vec{K} = \frac{n_1}{N_1} \vec{G}_1 + \frac{n_2}{N_2} \vec{G}_2$$

L'espace des  $\vec{K}$  étant ainsi quantifié, le nombre des d'états entre  $\vec{K}_f$  et  $d\vec{K}_f$  et dans l'angle azimutal  $d\psi$  est :

$$|\vec{K}_f| d|\vec{K}_f| \frac{N_1}{|\vec{G}_1|} \frac{N_2}{|\vec{G}_2|} d\psi$$

on a :  $|\vec{K}_f| = k_i \sin \theta_f$



$$d|\vec{K}_f| = k_i \cos \theta_f d\theta_f$$

d'où la densité :

$$\frac{N_1}{|\vec{G}_1|} \frac{N_2}{|\vec{G}_2|} k_i^2 \cos \theta_f \sin \theta_f d\theta_f d\psi$$

or l'on a :  $d\Omega = \sin \theta_f d\theta_f d\psi$

donc le coefficient de réflexion différentiel s'écrit :

$$\frac{dR_f}{d\Omega} = \frac{\pi^2}{16 p_i p_f} |F_{fi}(p_f, p_i)|^2 \frac{k_i^2 \cos \theta_f}{|\vec{G}_1|} \frac{N_1 N_2}{|\vec{G}_2|}$$

on a :

$$p_f = \frac{k_f^z}{\chi} = \frac{k_i \cos \theta_f}{\chi}$$

et

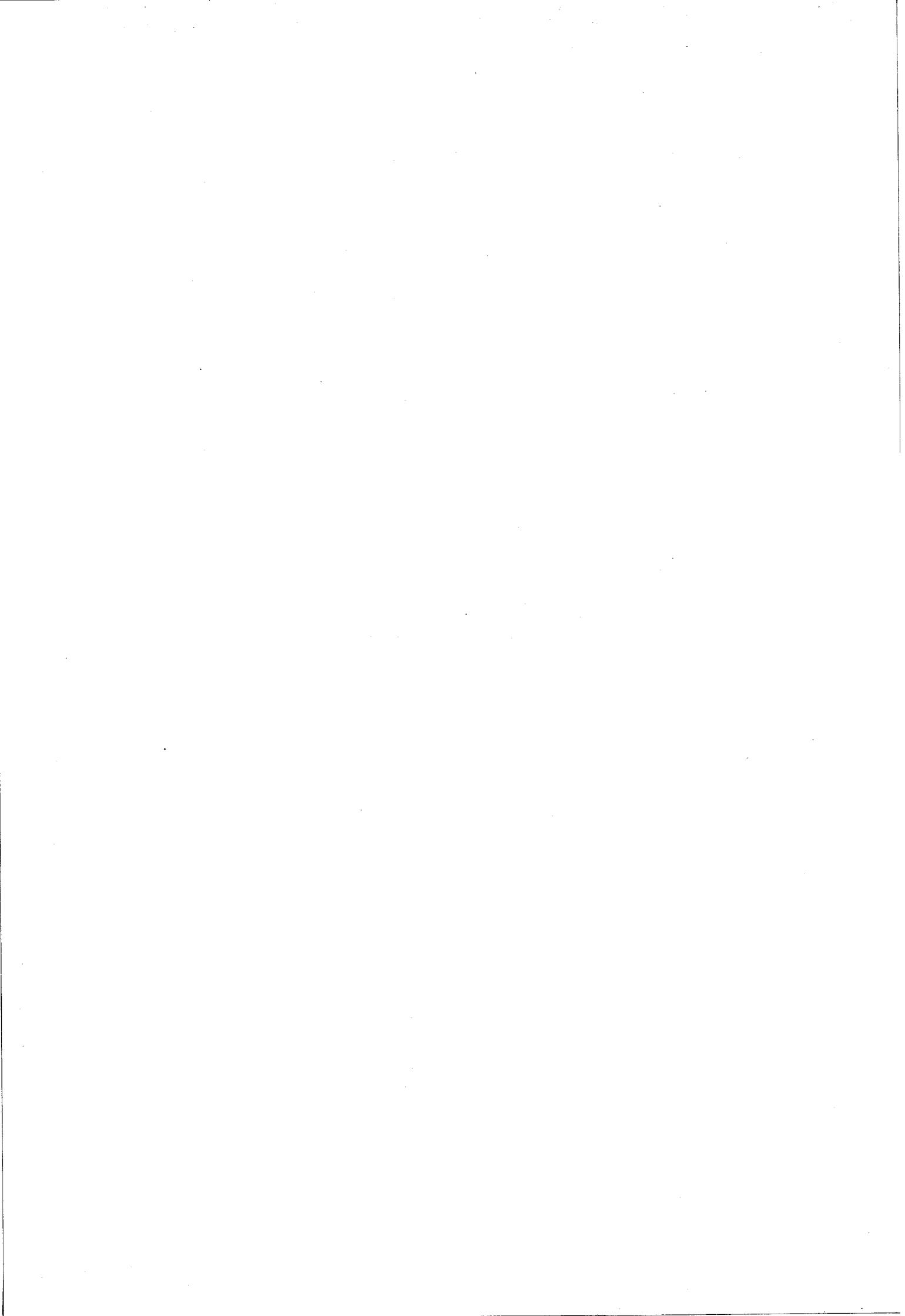
$$p_i = \frac{k_i^z}{\chi} = \frac{k_i \cos \theta_i}{\chi}$$

d'où finalement :

$$\frac{d R_f}{d \Omega} = \frac{\pi^2}{16} \left| \vec{K}_f \vec{F} \vec{K}_i (p_f, p_i) \right|^2 \frac{N_1 N_2}{\cos \theta_i \left| \frac{\vec{G}_1}{\chi} \right| \left| \frac{\vec{G}_2}{\chi} \right|}$$

ANNEXE C :

METHODE DE MARKOFF



Il s'agit de calculer les moyennes  $\langle C_1 C_2 \dots C_p \rangle$  avec  $p \geq 1$ .

on écrit :

$$C_m = \frac{1}{N} \sum_n x_n e^{-i \Delta \vec{K}_m \cdot \vec{R}_n} \quad (1)$$

( $x_n$  peut être remplacé par  $x_n - \langle x_n \rangle$  pour calculer les  $\langle D_1 \dots D_p \rangle$ ).

$x_n$  prendra la valeur 1 avec une probabilité  $\theta$  et 0 avec une probabilité  $(1-\theta)$ .

On écrit :



$$\text{pro}(C_1, C_2, \dots, C_p) = \int \dots \int_{n=1}^N \prod [\theta \delta(1-x_n) + (1-\theta) \delta(x_n)] dx_n \quad (2)$$

On transforme ainsi la variable discrète  $x_n$  en variable continue. Les  $x_n$  étant indépendants les uns des autres, la probabilité totale est le produit des probabilités sur chaque variable.

Les domaines d'intégration doivent être pris tel que les  $C_m$  prennent les valeurs définies par (1). Afin de retrouver les domaines d'intégration infini, on introduit des fonctions  $\delta$  :

$$\delta(C_m - \frac{1}{N} \sum_n x_n e^{-i \Delta \vec{K}_m \cdot \vec{R}_n}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-i \omega_m (C_m - \frac{1}{N} \sum_n x_n e^{-i \Delta \vec{K}_m \cdot \vec{R}_n})]$$

l'équation (2) s'écrira donc :

$$\text{pro}(C_1, C_2 \dots C_p) = \frac{1}{(2\pi)^p} \underbrace{\int \dots \int_{m=1}^p}_{p \text{ intégrales}} e^{-i \omega_m C_m} d \omega_m \int \dots \int_{n=1}^N [\theta \delta(1-x_n) + (1-\theta) \delta(x_n)]$$

$$\prod_{m=1}^p \exp \left[ i \omega_m \frac{1}{N} \sum_n x_n e^{-i \Delta \vec{K}_m \cdot \vec{R}_n} \right] dx_n$$

On remarque que la dernière série d'intégration est la fonction caractéristique. En effectuant ces intégrations on a :

$$f.c. = \prod_{n=1}^N \left[ \frac{\theta}{N} \prod_{m=1}^p \exp (i \omega_m) e^{-i \Delta \vec{K}_m \cdot \vec{R}_n} + (1 - \theta) \right]$$

Les moyennes sont données par les moments de la distribution en probabilité :

$$M_{r_1 \dots r_p} = (-i)^{\sum r_m} \left( \frac{\partial^{r_1 \dots r_2} (f.c.)}{\partial \omega_1^{r_1} \dots \partial \omega_p^{r_p}} \right)_{\omega_1 = \omega_2 = \dots = \omega_p = 0}$$

Il suffira donc de calculer ces moments pour avoir les moyennes cherchées.

exemple : calcul de  $\langle C_1 \rangle$  .

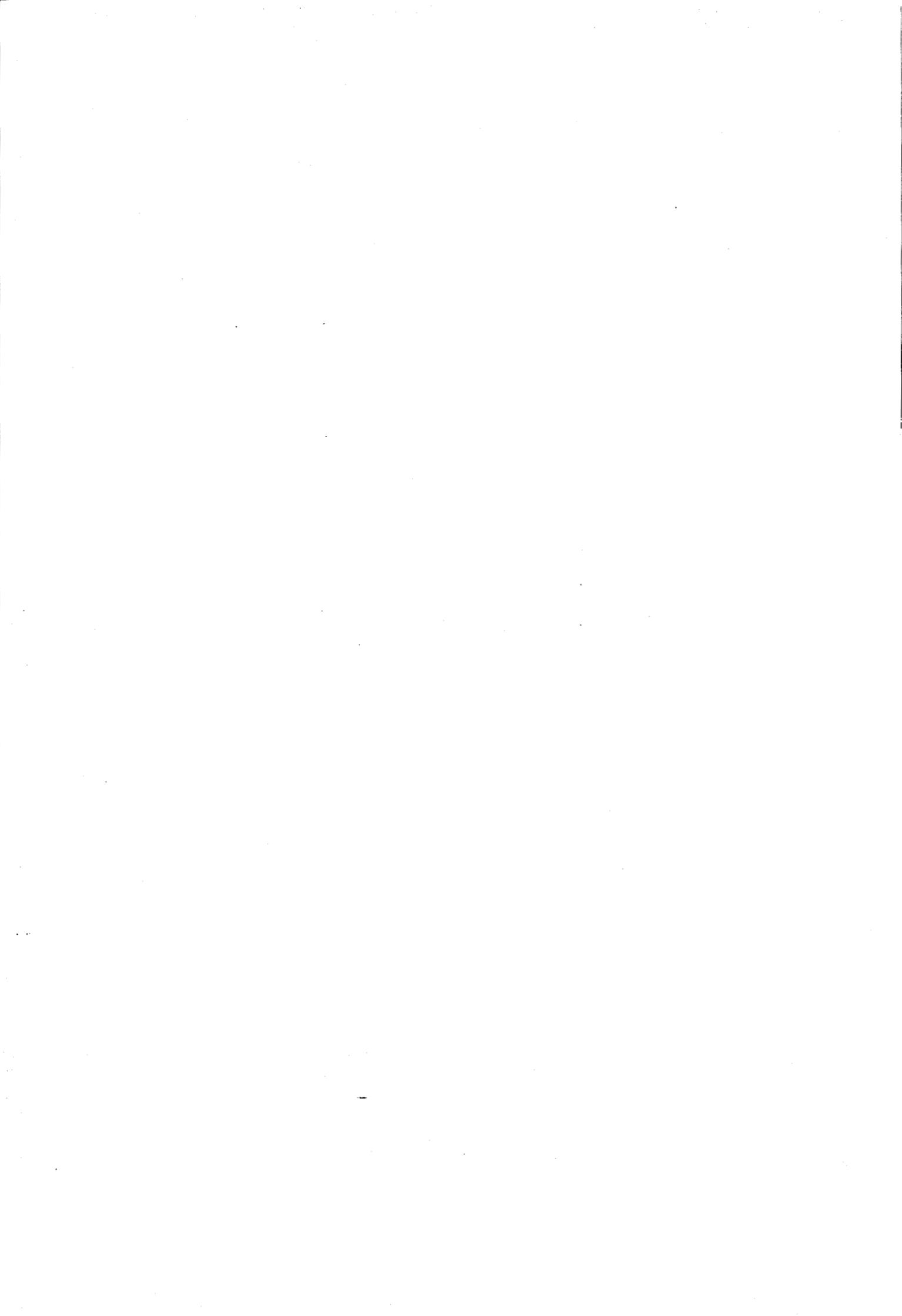
$$\left( \frac{\partial f.c.}{\partial \omega_1} \right) = \sum_n \left\{ \left( \frac{i \theta}{N} e^{-i \Delta \vec{K}_1 \cdot \vec{R}_n} \right) \prod_{m=1}^p \exp \left[ i \frac{\omega_m}{N} e^{-i \Delta \vec{K}_m \cdot \vec{R}_n} \right] \right. \\ \left. \times \prod_{\substack{l=1 \\ l \neq n}}^N \left[ \prod_{m=1}^p \exp \left( i \frac{\omega_p}{N} (e^{-i \Delta \vec{K}_m \cdot \vec{R}_l} - (1 - \theta)) \right) \right] \right\}$$

pour  $\omega_1 = \omega_2 \dots = \omega_p = 0$  on trouve :

$$\left( \frac{\partial f.c.}{\partial \omega_1} \right)_{\text{tout } \omega = 0} = \sum_n i \frac{\theta}{N} e^{-i \Delta \vec{K}_1 \cdot \vec{R}_n}$$

$$d'où \langle C_1 \rangle = \frac{\theta}{N} \sum_n e^{-i \Delta \vec{K}_1 \cdot \vec{R}_n} = \theta \sum_{\vec{g}} \delta \Delta \vec{K}_1 - \vec{g}$$

Remarquons que cette moyenne peut être calculée directement sans utiliser la méthode de Markoff, il n'en va pas de même pour des ordres supérieurs à 2 où le calcul direct se complique très vite.



**ANNEXE D :**

**FONCTIONS PROPRES DU POTENTIEL**

**DE MORSE**



Il existe deux méthodes pour calculer les fonctions propres d'un potentiel, la première consiste à résoudre numériquement l'équation de Schrödinger, c'est la méthode de Noumerov ; elle est en général utilisée quand on ne connaît pas l'expression analytique des solutions. La seconde, utilisée ici, consiste à calculer numériquement ces fonctions propres à partir de leurs expressions analytiques sous forme de série.

Les fonctions propres du potentiel de Morse  $[D(e^{-2\chi z} - 2e^{-\chi z})]$  sont bien connues [1] et s'écrivent, pour le discret :

$$\phi_n(x) = \sqrt{\chi} \left[ n! \frac{(2A\sqrt{D} - 2n - 1)}{\Gamma(2A\sqrt{D} - n)} \right]^{\frac{1}{2}} x^{A\sqrt{D} - n - \frac{1}{2}} e^{-\frac{x}{2}} L_n^{2A\sqrt{D} - 2n - 1} \quad (x)$$

avec :  $x = 2A\sqrt{D} \exp - \chi z$

$$A^2 = \frac{2m}{\hbar^2 \chi^2}$$

$\Gamma$  la fonction gamma

$L$  le polynôme de Laguerre modifié d'ordre  $n$ .

Ces fonctions sont calculées pour  $z \in [-\infty, \infty]$ . Pratiquement on choisit l'intervalle  $[-3,5 \text{ \AA} ; 12,5 \text{ \AA}]$  ( $z < 0$  dans le cristal) à l'extérieur de cet intervalle on trouve :  $\phi_n(z) < 10^{-16}$ .

Pour les fonctions propres du spectre continu on a :

$$\phi_p(x) = \sqrt{\frac{\chi}{2\pi}} \frac{|\Gamma(\frac{1}{2} - A\sqrt{D} + ip)|}{|\Gamma(2ip)|} x^{-\frac{1}{2}} W_{A\sqrt{D}, ip}(x)$$

où  $W$  est la fonction de Whittaker.

Cette fonction peut s'écrire sous un développement en série :

$$\phi_p(x) = \sqrt{\frac{x}{2\pi}} e^{-x/2} (-4p) \frac{\Gamma(2ip)}{|\Gamma(\frac{1}{2} - A\sqrt{D} + ip)|} \sum_{n=0}^{\infty} \left[ \frac{\Gamma(\frac{1}{2} - A\sqrt{D} + ip + n) x^{ip}}{\Gamma(1 + 2ip + n)} \right] \frac{x^n}{n!}$$

pour  $z \rightarrow +\infty$  (soit  $x \rightarrow 0$ ) l'on montre que  $\phi_p(z)$  s'écrit : (1)

$$\phi_p(z) = 2 \cos \left[ p(\lambda - \chi_z) \right]$$

$$\text{avec } \lambda = \log(2A\sqrt{D})$$

Pour  $z \rightarrow -\infty$  ( $x \rightarrow +\infty$ ) il est préférable de prendre l'expression asymptotique suivante :

$$\phi_p(x) = \sqrt{\frac{x}{2\pi}} \frac{|\Gamma(\frac{1}{2} - A\sqrt{D} + ip)|}{|\Gamma(2ip)|} e^{-x/2} x^{A\sqrt{D} - \frac{1}{2}} \left( 1 - \frac{|^2 - A\sqrt{D} + ip|^2}{x} + \dots \right)$$

La fonction d'onde  $\phi_p(z)$  décroît très rapidement quand elle "rencontre" le potentiel (voir figure 14)). Le développement en série (1) nécessite le calcul d'un nombre très grand de termes dans cette région ( $10^3$ ). Nous utilisons dans cette région l'expression asymptotique (3). Le point de changement d'expression est choisi de telle manière qu'à son voisinage les deux expressions donnent strictement le même résultat.

Ici aussi, on trouve que pour  $z < 3,5 A$ ,  $\phi_p(z) < 10^{-16}$ . D'autre part, pour  $z > 12,5 A$ , la série (1) donne strictement les mêmes valeurs que l'expression (2) et c'est cette dernière qu'on utilisera dans cette région.

1- E. LENNARD-JONES and C. STRACHAN? Proc. R. Soc. London Ser. A 150(1935)442.



## RESUME

L'étude expérimentale des surfaces du Cuivre par diffraction d'Hélium à faible énergie (21 meV-240 meV) a permis la détermination d'un potentiel d'interaction atome-surface. Considérant sa partie répulsive et une relation de proportionnalité entre potentiel et densité électronique en surface, celle-ci peut être obtenue. L'on montre qu'une somme de densités électroniques des atomes libres sur tout le cristal (somme de paires) redonne tout au moins qualitativement cette densité. Les intensités diffractées, mesurées en fonction de la température du cristal, sont inférieures à celles calculées en tenant compte de la diffusion inélastique. On montre que cet écart peut être dû à la création, par agitation thermique, de défauts en surface (adatoms, lacunes, crans de marches...).

Un formalisme de la diffusion d'atomes neutres par des surfaces avec défauts isolés a été développé. La solution exacte a pu être écrite sous forme de série de perturbation où l'ordre 0 est la solution exacte de la diffusion soit par la surface propre soit par le potentiel moyenné sur la distribution des défauts. Les ordres supérieurs décrivent la diffusion multiple par les défauts, couplée à la diffusion multiple par le potentiel périodique. Les potentiels d'interactions utilisés sont déduits par addition des densités électroniques concernées. En prenant une distribution aléatoire de défauts, les sections efficaces de diffusion calculées au 2ème ordre de perturbation, pour des lacunes sur Cu(100) et Cu(110) et des atomes d'hydrogène adsorbés sur Cu(110), sont comparables à celles mesurées ( $30-160 \text{ \AA}^2$ ). Celles obtenues pour des adatoms de Cuivre sur Cu(100) et Cu(110) sont trop élevées ( $10^4 \text{ \AA}^2$ ), indiquant que le potentiel d'impuretés choisies est vraisemblablement trop fort car il ne tient pas compte d'un réarrangement spatial des électrons de l'adatome.

- Mots clefs :
- Diffusion d'atomes neutres par des surfaces.
  - Potentiel d'interaction atome surface.
  - Section efficace de diffusion par des adsorbats.
  - Densité électronique en surface.