



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE BOUIRA



FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES APPLIQUEES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE PRESENTÉ POUR L'OBTENTION DU DIPLOME
DE MASTER 2 EN PHYSIQUE
OPTION

Physique des Matériaux

*Propriétés thermodynamiques des systèmes de
surfaces alliages métalliques ordonnées*

Au(110) – 1x2 – Pd

Présenté par : Wassila HARMALI

Nadjet ADDADJ

La Soutenance aura lieu le...../..../2023 à....h

Devant le jury:

Président: Mr Hocine KHELFAANE M.C.B Univ. Bouira

Rapporteur : Mr Sedik KHEFFACHE M.C.B Univ. Bouira

Examineurs : Mr Issam HAMMA M.C.A Univ. Bouira

Mr Hachemi ZITOUNE M.C.B Univ. Bouira

Résumé

De façon laconique la composition chimique ainsi que la structure cristallographique des couches de surface alliage métallique sont gouvernées par trois forces motrices, à savoir : l'énergie de surface, la taille relative des atomes de chaque espèce (qui intervient souvent en parallèle avec la nature de la face cristallographique du substrat) et l'enthalpie de mélange. L'or (Au) et le palladium (Pd) sont deux métaux cristallisant dans une structure CFC ; avec seulement un léger désaccord de maille de 4,9 % . D'un point de vue thermodynamique, le système **Au/Pd** est miscible quelle que soit la composition. D'autre part, l'énergie de surface du palladium est supérieure à celle du substrat et l'enthalpie de mélange du système Au/Pd est négative ce qui laisse prévoir la formation de surfaces alliages lors de la croissance de Pd sur Au, autrement, formation de phases stable et l'apparition de structures de surface ordonnées peut être attendue à basses températures. Dans ce travail nous avons présenté un calcul des propriétés thermodynamiques des systèmes de surfaces alliages métalliques ordonnées Au(110) – (1x2) – Pd, avec une comparaison par rapport aux systèmes de surfaces propre Au(110) la suite, et à partir des fréquences vibrationnelles, nous avons calculé les propriétés thermodynamiques, à savoir : l'énergie interne , l'énergie libre, l'entropie et la chaleur spécifique et ceci en se basant sur le modèle d'Einstein

Mots clés : Surfaces alliages ordonnées ; Phonons de surfaces ; densité d'état vibrationnelle Locale (LDOS) ; propriétés thermodynamiques

Abstract :

In a succinct manner, the chemical composition and crystallographic structure of the surface layers of metallic alloys are governed by three driving forces: surface energy, the relative size of the atoms of each species (which often operates in parallel with the nature of the substrate's crystallographic face), and the mixing enthalpy. Gold (Au) and palladium (Pd) are two metals that crystallize in a FCC structure, with only a slight lattice mismatch of 4.9%. From a thermodynamic stand point, the **Au/Pd** system is miscible regardless of the composition. On the other hand, the surface energy of palladium is higher than that of the substrate, and the mixing enthalpy of the Au/Pd system is negative, which suggests the formation of alloy surfaces during the growth of Pd on Au. In other words, the formation of stable phases and the appearance of ordered surface structures can be expected at low temperatures. In this work, we present a calculation of the thermodynamic properties of ordered metallic alloy surface systems Au(110)-(1x2)-Pd, with a comparison to clean surface systems of Au(110), and based on vibrational frequencies, we calculate thermodynamic properties, namely: internal energy, free energy, entropy, and specific heat, based on the Einstein model.

Keywords: Ordered alloy surfaces; Surface phonons; Local vibrational density of states (LDOS); Thermodynamic properties

ملخص :

تحكم تركيب المركبات الكيميائية والبنية البلورية لطبقات سطح السبيكة المعدنية بثلاثة قوى دافعة، وهي: طاقة السطح والحجم النسبي لذرات كل نوع (الذي غالبًا ما يتدخل مع طبيعة الوجه البلوري للمادة الأساس) وإنتالبي المزج. الذهب (Au) والبالاديوم (Pd) هما معدنان يتبلوران في بنية وجه مكعبية وجسم مركزية (CFC) ؛ مع عدم تطابق طفيف في التشابك بنسبة 4.9٪ فقط. من الناحية الحرارية، يكون نظام Au/Pd قابلاً للخلط بغض النظر عن التركيب. من ناحية أخرى، تكون طاقة سطح البالاديوم أعلى من السطح الأساسي، وإنتالبي مزج نظام Au/Pd سالبًا، مما يشير إلى تكوين سطح السبيكة أثناء نمو البالاديوم على الذهب، أي تكوين مراحل ثابتة وظهور هياكل سطحية منتظمة يمكن توقعها عند درجات حرارة منخفضة. في هذا العمل، قدمنا حسابًا للخصائص الحرارية لأنظمة سطوح سبائك المعادن المنتظمة Au(110)-(1x2)-Pd، مع مقارنة مع أنظمة السطح النقي Au(110)، واستنادًا إلى ترددات الاهتزاز، قمنا بحساب الخصائص الحرارية، وهي: الطاقة الداخلية، والطاقة الحرة، والانتروبيا، والسعة الحرارية، وذلك باستخدام نموذج أينشتاين

الكلمات الرئيسية : سطوح سبائك منتظمة؛ اهتزازات سطحية؛ كثافة حالة الاهتزاز المحلية (LDOS) ؛ الخصائص الحرارية.

Remerciements

Au terme de cette étude, Nous remercions Dieu tout puissant de nous avoir donné la force et le courage.

*Nous tenons vivement à exprimer notre profonde reconnaissance et gratitude à notre promoteur **Dr Sedik KHEFFACHE** qui a bien voulu par son aimable bienveillance, diriger cette étude, orientation, idées et conseils.*

*Nous remercions Dr **Hocine KHELFANE** d'avoir accepté de présider le jury.*

*Nous tenons également à remercier le membre de jury qui ont accepté de juger notre travail en occurrence Dr **Issam HAMMA** et Dr **Hachemi ZITOUNE**.*

Tous les amis et les étudiants en particulier notre promotion master 2 physique des matériaux.

Enfin nous nous remercions toutes personnes, qui de près ou de loin ayant contribué à la réalisation de notre travail.

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à **mes parents** que je tiens à remercier affectueusement pour ma avoir accordé leurs confiance leur soutien et permis de faire de longues études.*

Aussi pour leur grand compréhension dans les moments difficiles que ma avoir supporté aidée et encouragés ces quelques lignes je vous exprime mon profonde reconnaissance « que dieu vous garde pour moi».

*De même façon je remercier mes deux petite sœur **widad** et **lamia** et mon cher frère **Houssam** pour tout l'aide et la patience dont ils ont fait preuve.*

*A ma chère sœur **Katia** et son mari **Nabil**.*

*Je remercier également mon fidèle mari **Fawzi** pour leur soutien moral et leurs sacrifices.*

*A tout **ma famille** sans exception*

*A tout **mes amis**.*

*A Mes cousines : **chahrazed, inas, silyouna, Amel**.*

*A mon **grand-père** Que Dieu ait pitié de lui.*

Wassila

Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais Jamais à leur exprimer mon amour sincère

*A l'homme, mon précieux offre du dieu qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect: mon cher père **Addadj Said***

*A la femme qui a souffert Sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucune effort pour rendre heureuse: mon adorable mère** Sadoune Louisa ***

A mes chères sœurs Fatiha et Ghaniya , mes frères Toufik, Rachid et Nourdine qui n'ont pas cessée de me conseiller, encourager et leurs offres la chance et le bonheur

*Sans oublié mon binôme *Harmali Wassila* pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce travail de mémoire.*

Nadjet

Table des matières

| | |
|--|----|
| Introduction générale | 01 |
| CHAPITRE I: Rappels théoriques et concepts clés | 03 |
| I.1 Propriétés structurales de l'Or et Palladium | 04 |
| I.2 Systèmes bimétalliques Or-Palladium | 05 |
| I.3 Notation de phonon | 07 |
| I.4 Phonon localisée (surface) | 08 |
| I.5 Quantification des vibrations du réseau | 08 |
| I.6 Grandeurs thermodynamiques | 09 |
| I.6.1 La fonction de partition | 09 |
| I.6.2 Energie interne | 09 |
| I.6.3 Energie libre | 10 |
| I.6.4 Entropie | 10 |
| I.6.5 La chaleur spécifique | 10 |
| I.8 Contribution des phonons aux grandeurs thermodynamiques | 10 |
| 1.8.1 Fonction de partition | 10 |
| 1.8.2 Energie libre | 12 |
| 1.8.3 Energie interne | 13 |
| 1.8.4 Entropie | 13 |
| 1.8.5 Chaleur spécifiques | 14 |
| I.9 Modèle d'Einstein | 14 |

| | |
|--|----|
| CHAPITRE II: Contribution des phonons aux propriétés thermodynamiques du système de surface alliage métallique ordonnée | 16 |
| II. 1 Description du système de surface alliage étudié | 17 |
| II.2 Système de surface propre Au(110) | 18 |
| II.3 Système de surface alliage ordonnée Au(110) – (1x2) – Pd | 19 |
| II.3 Principe et organigramme de calcul | 20 |
| II.5 Résultats et discussion | 21 |
| II.5.1 L'énergie interne | 22 |
| II.5.2 L'énergie libre | 23 |
| II.5.3 L'entropie | 24 |
| II.5.4 La chaleur spécifique | 25 |
| Conclusion générale | 27 |
| References | 29 |

Introduction générale

Introduction générale

Lorsqu'on réfléchit aux propriétés thermodynamiques des solides, de nombreux phénomènes physiques et propriétés nous viennent à l'esprit. Parmi les plus importants pour la communauté scientifique sont les propriétés thermiques ; on peut citer l'énergie interne, la chaleur spécifique, la conductivité thermique, l'entropie...ect. La structure cristalline, la structure électronique et les vibrations atomiques déterminent les propriétés thermodynamiques macroscopiques des solides, qui sont à leur tour déterminées par la nature des liaisons entre les atomes.

Dans les solides cristallins, les atomes sont organisés selon des règles de symétrie bien définies et vibrent autour de leur position d'équilibre. Les vibrations collectives de ces atomes, appelées vibrations de réseau, se produisent à des niveaux d'énergie discrets. Les phonons, qui sont des quanta de vibrations de réseau, font partie des excitations fondamentales dans les solides, avec les électrons. Ils sont essentiels pour la détermination des propriétés thermodynamiques du solide cristallin.

La compréhension et la détermination des propriétés vibratoires et thermodynamiques des nouveaux matériaux à basse dimension, tels que les alliages métalliques de surface, sont cruciales pour les avancées technologiques futures. Malgré la publication de nombreux travaux sur la dynamique vibratoire des systèmes de surfaces alliages métalliques ordonnées, peu d'informations sont disponibles sur leurs propriétés thermodynamiques. C'est pourquoi

nous avons décidé d'approfondir notre étude par la contribution des phonons aux propriétés thermodynamique des systèmes de surfaces d'alliages $Au(110) - (1 \times 2) - Pd$.

En utilisant des programmes de simulation adaptés sous "MATLAB", nous permet de réaliser des simulations numériques fondées sur des algorithmes d'analyse numérique. Cela permet de déterminer les différentes courbes des phénomènes étudiés

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés thermodynamiques de systèmes de surfaces d'alliages métalliques ordonnés et les avons comparées à celles de systèmes de surfaces propres. En utilisant les fréquences de vibration, nous avons déterminé l'énergie interne, l'énergie libre, l'entropie et la chaleur spécifique. Nos calculs ont été réalisés en utilisant le modèle d'Einstein.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous avons abordé diverses définitions, concepts et théories essentiels à notre travail. Nous avons commencé par étudier les propriétés structurelles des systèmes propres, puis nous avons examiné la contribution des phonons aux propriétés thermodynamiques des alliages métalliques de surface. Nous avons notamment présenté le modèle d'Einstein qui sert de fondement à notre travail.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons le système de surface alliage métallique ordonné que nous avons choisi d'étudier. Nous expliquons ensuite le principe de calcul utilisé, avant de présenter les résultats concernant les contributions des phonons aux propriétés thermodynamiques. Nous comparons nos résultats avec ceux obtenus pour des systèmes de surfaces propres, ceci dans l'approximation harmonique et en nous basant sur le modèle d'Einstein.

Nous récapitulons nos résultats en tirant une conclusion générale qui synthétise l'essentiel de notre travail.

Chapitre I

Rappels théoriques et concepts clés

Objectif du chapitre

L'objectif de ce chapitre est de présenter un ensemble de définitions, des rappels théoriques et les principaux concepts utilisés dans notre travail. Nous commençons par les propriétés structurales des systèmes propres. Puis nous présentons la contribution des phonons aux propriétés thermodynamiques des systèmes de surfaces alliages métalliques, en décrivant le modèle d'Einstein sur lequel est basé notre travail.

I.1 Propriétés structurales de l'Or et Palladium

L'Or (*Au*) est un solide jaune, son éclat est hautement métallique. Il est très ductile, très malléable et il a un grand pouvoir réflecteur, Il est placé dans le groupe 11 (IB) après le cuivre et l'argent et entre le platine (groupe 10) et le mercure (groupe 12) dans le tableau périodique, L'or est un métal de structure cubique à face centrée [1] et qui appartient au bloc d [2].

Le palladium (*Pd*) le plus léger et le plus bas point de fusion des métaux du platine du groupe VIII du tableau périodique (figure I.1), de même que l'or, le palladium ayant une structure cubique à face centrée [3] qui appartient au bloc d [2], utilisé notamment comme catalyseur (une substance qui accélère les réactions chimiques sans changer leurs produits) et dans les alliages. Quelques propriétés physiques de l'Or et le Palladium sont présentées dans les tableaux (I.1) et (I.2)

| | |
|--|---------------------------|
| Symbole | <i>Au</i> |
| Numéro atomique | 79 |
| Masse atomique | 196.9665 |
| Configuration électronique | [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^1$ |
| Structure | Cubique face centré |
| Paramètre de maille (nm) | 0,408 |
| Rayon métallique (nm) | 0,14420 |
| Densité ($g\ cm^{-3}$) | 19,32 |
| Température de fusion (K) | 1337 |

Tableau I.1 : Propriétés de l'or [1]

| | |
|--|---------------------|
| Symbole | <i>Pd</i> |
| Numéro atomique | 48 |
| Masse atomique | 106,40 |
| Configuration électronique | [Kr] $4d^{10}$ |
| Structure | Cubique face centré |
| Paramètre de maille (nm) | 0,389 |
| Rayon métallique (nm) | 0,137 |
| Densité ($g\ cm^{-3}$) | 12,023 |

Température de fusion (K) 1554

Tableau I.1 : Propriétés de Palladium [3]

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1 H 1.01 | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He 4.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 Li 6.94 | 4 Be 9.01 | | | | | | | | | | | 5 B 10.8 | 6 C 12.0 | 7 N 14.0 | 8 O 16.0 | 9 F 19.0 | 10 Ne 20.2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 11 Na 23.0 | 12 Mg 24.3 | | | | | | | | | | | 13 Al 27.0 | 14 Si 28.1 | 15 P 31.0 | 16 S 32.1 | 17 Cl 35.5 | 18 Ar 40.0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 19 K 39.1 | 20 Ca 40.1 | 21 Sc 45.0 | 22 Ti 47.9 | 23 V 50.9 | 24 Cr 52.0 | 25 Mn 54.9 | 26 Fe 55.8 | 27 Co 58.9 | 28 Ni 58.7 | 29 Cu 63.5 | 30 Zn 65.4 | 31 Ga 69.7 | 32 Ge 72.6 | 33 As 74.9 | 34 Se 79.0 | 35 Br 79.9 | 36 Kr 83.8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 37 Rb 85.5 | 38 Sr 87.6 | 39 Y 88.9 | 40 Zr 91.2 | 41 Nb 92.9 | 42 Mo 95.9 | 43 Tc 98 | 44 Ru 101 | 45 Rh 103 | 46 Pd 106 | 47 Ag 108 | 48 Cd 112 | 49 In 115 | 50 Sn 119 | 51 Sb 122 | 52 Te 128 | 53 I 127 | 54 Xe 131 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 55 Cs 133 | 56 Ba 137 | 57 La 139 | 72 Hf 178 | 73 Ta 181 | 74 W 184 | 75 Re 186 | 76 Os 190 | 77 Ir 192 | 78 Pt 195 | 79 Au 197 | 80 Hg 201 | 81 Tl 204 | 82 Pb 207 | 83 Bi 209 | 84 Po 210 | 85 At 210 | 86 Rn 222 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 87 Fr 223 | 88 Ra 226 | 89 Ac 227 | 104 Rf 227 | 105 Db 262 | 106 Sg 263 | 107 Bh 264 | 108 Hs 265 | 109 Mt 268 | 110 Uun 269 | 111 Uuu 269 | 112 Uub 277 | 113 | 114 Uuq 289 | 115 | 116 Uun 289 | 117 | 118 Uuo 293 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <table border="1"> <tbody> <tr> <td>58 Ce 140</td> <td>59 Pr 141</td> <td>60 Nd 144</td> <td>61 Pm 147</td> <td>62 Sm 150</td> <td>63 Eu 152</td> <td>64 Gd 157</td> <td>65 Tb 159</td> <td>66 Dy 163</td> <td>67 Ho 165</td> <td>68 Er 167</td> <td>69 Tm 169</td> <td>70 Yb 173</td> <td>71 Lu 175</td> </tr> <tr> <td>98 Th 232</td> <td>99 Pa 231</td> <td>100 U 238</td> <td>101 Np 237</td> <td>102 Pu 244</td> <td>103 Am 243</td> <td>104 Cm 247</td> <td>105 Bk 247</td> <td>106 Cf 251</td> <td>107 Es 254</td> <td>108 Fm 257</td> <td>109 Md 258</td> <td>110 No 259</td> <td>111 Lr 260</td> </tr> </tbody> </table> | | | | | | | | | | | | | | | | | | 58 Ce 140 | 59 Pr 141 | 60 Nd 144 | 61 Pm 147 | 62 Sm 150 | 63 Eu 152 | 64 Gd 157 | 65 Tb 159 | 66 Dy 163 | 67 Ho 165 | 68 Er 167 | 69 Tm 169 | 70 Yb 173 | 71 Lu 175 | 98 Th 232 | 99 Pa 231 | 100 U 238 | 101 Np 237 | 102 Pu 244 | 103 Am 243 | 104 Cm 247 | 105 Bk 247 | 106 Cf 251 | 107 Es 254 | 108 Fm 257 | 109 Md 258 | 110 No 259 | 111 Lr 260 |
| 58 Ce 140 | 59 Pr 141 | 60 Nd 144 | 61 Pm 147 | 62 Sm 150 | 63 Eu 152 | 64 Gd 157 | 65 Tb 159 | 66 Dy 163 | 67 Ho 165 | 68 Er 167 | 69 Tm 169 | 70 Yb 173 | 71 Lu 175 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 98 Th 232 | 99 Pa 231 | 100 U 238 | 101 Np 237 | 102 Pu 244 | 103 Am 243 | 104 Cm 247 | 105 Bk 247 | 106 Cf 251 | 107 Es 254 | 108 Fm 257 | 109 Md 258 | 110 No 259 | 111 Lr 260 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| color code= light metals - brittle metals - ductile metals - low melting metals - non-metals - noble gases - lanthanides - actinides | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Fig. I.1 : Tableau périodique [3]

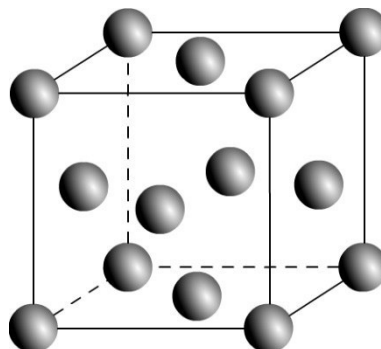


Fig.I.2 : Structure cubique à face centrée

I.2 Systèmes bimétalliques Or-Palladium

L'or et palladium le sont deux métaux cristallisant dans une structure CFC. La différence de paramètre de maille entre les deux éléments est de 4.9 % ($a_{Au}=4.08\text{Å}$ et $a_{Pd}=3.89\text{Å}$). D'un point de vue thermodynamique, l'or et le palladium sont miscible à toute composition [4]. Le diagramme de phase de $Au - Pd$ est illustré sur la figure (I.3).

L'*Au* et le *Pd* forment une solution solide diagramme fcc pour toute la gamme de concentrations. Ils forment également trois phases ordonnées, telles que Au_3Pd , AuPd et AuPd_3 [5]. Une différence marquante est à noter entre ces deux métaux, et d'une manière plus générale entre les métaux *4d* et *5d* : les faces (110) propres des composés massifs *4d* (tels que Rh, Pd, Ag) ne se reconstruisent pas, alors que celles des métaux *5d* (Ir, Pt, Au) sont stabilisées par une reconstruction ($1 \times n$) du type rangées manquantes (avec $n=2, 3$ le plus souvent).

Ainsi, les reconstructions (1×2) et (1×3) de la surface de l'or massif (110) ont été très largement étudiées. Quant à la surface (110) du palladium qui ne se reconstruit pas de façon spontanée,

Plusieurs études expérimentales et théoriques ont montré que des reconstructions pouvaient être induites par la présence de molécules de gaz fortement adsorbées. Ainsi, une reconstruction $c(2 \times 4) - O$ apparaît en présence d'oxygène pour laisser place à une reconstruction métastable (1×2) en rangées manquantes après élimination de l'oxygène, à température ambiante. L'hydrogène induit également des reconstructions (du type rangées manquantes ou rangées appariées) à la surface de Pd (110). [4]

Les nanoparticules *Au - Pd* présentent des propriétés électrochimiques remarquables dans les réactions de réduction de l'oxygène et une activité catalytique étonnamment élevée dans de nombreux procédés catalytiques.

Par conséquent, *Au - Pd* les nanoparticules possèdent de nombreuses applications potentielles en tant que nano catalyseurs. De plus, considérant que la fonctionnalité catalytique des nanoparticules Au-Pd est généralement dictée Par des effets électroniques et géométriques, Et est fortement liée à a structure des facettes entourant Nanoparticules Au-Pd de différentes formes, tailles et ratios *Au - Pd*. L' *Au* et le *Pd* peuvent être mélangés dans n'importe que rapport. Les nanoparticules bimétalliques *Au - Pd* peuvent former différentes Morphologies telles que structure noyau-coque, alliages ordonnés/aléatoires, en fonction de la préparation Méthodes [6].

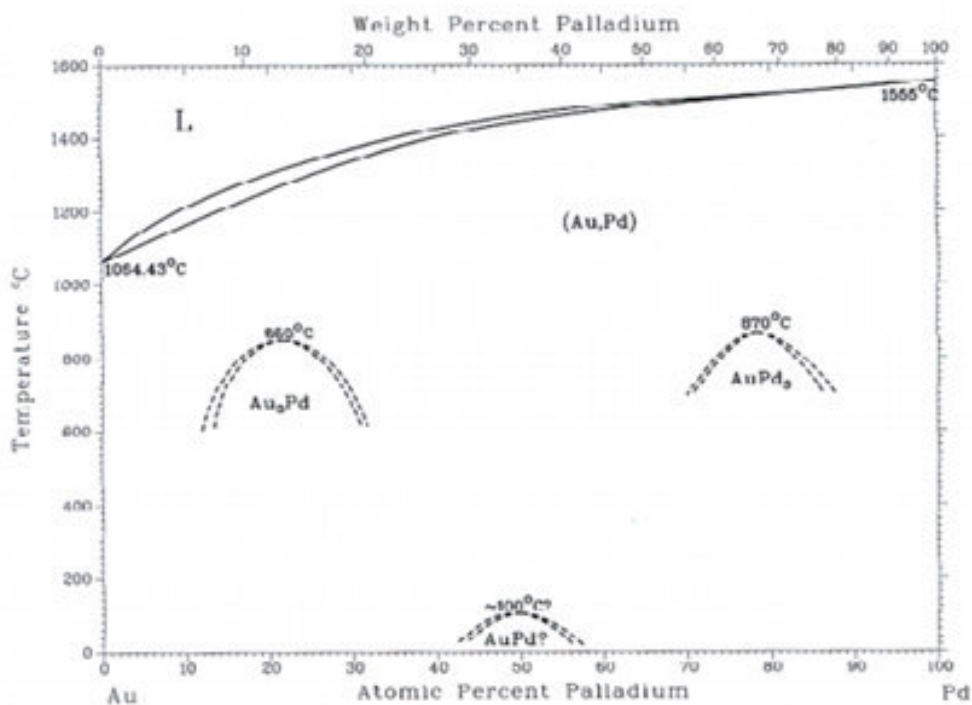


Fig.I.3 : Diagramme de phase *Au - Pd* [5]

I.3 Notation de phonon

Phonons, ou vibration collective d'un ensemble d'atomes en interaction appartiennent au Domaine de la mécanique quantique. Ou un phonon est un quantum d'énergie de vibration d'un réseau cristallin, par analogie avec le photon qui est les quanta d'énergie du champ électromagnétique [7].

Le terme « phonon » désigne une quasi-particule associée à une onde élastique sinusoïdale progressive. On peut se figurer les phonons comme résultant des vibrations collectives des atomes dans un solide cristallin. Le solide cristallin est le seul milieu dans lequel les phonons puissent exister. Ainsi, lorsqu'un cristal en vibration perd ou gagne de l'énergie, il le fait par paquets dont la valeur est proportionnelle à la fréquence de vibration. Ce sont ces paquets d'énergie qui portent le nom de phonon.

En physique de la matière condensée, le phonon joue un rôle crucial. Il est en effet impliqué dans bon nombre de propriétés physiques des solides comme la conductivité thermique ou électrique, la propagation des ondes sonores ou encore la capacité à stocker la chaleur [8]. Il ya deux types de phonons : des phonons « acoustiques » et des phonons « optiques » [7].

I.4 Phonon localisée (surface)

En physique du solide, un phonon de surface est le quantum d'un mode de vibration de réseau associé à une surface solide. [9]. Le phonon de surface fournit l'exemple le plus simple de localisation d'ondes, un effet qui se produit dans de nombreuses branches de la physique. Des phénomènes analogues se retrouvent dans le traitement quantique des électrons dans l'approximation d'une seule particule et dans le nouveau domaine des « systèmes à bande interdite photonique » [10]

Si des atomes étrangers sont absorbés sur un grand nombre de sites du réseau en surface, comme dans le cas d'impuretés substitutionnelles, il en résultera des modes Localisés de surface, lorsque la masse des atomes absorbés en surface est suffisamment petite, ou bien lorsque les forces de liaison sont suffisamment grandes [11]. Les états vibrationnels localisés dans des systèmes cristallins ont été traités surtout dans le cas de défaut en faible concentration. [12]. L'étude des modes de vibration localisés au voisinage d'une surface, autrement, le calcul des fréquences des phonons localisés peut se faire par plusieurs méthodes parmi celles-ci on peut citer : *Méthode des fonctions de Green* [13], *Méthode de raccordement*[14] *Méthode ab-initio*[15] ...etc.

I.5 Quantification des vibrations du réseau

En 1905 Albert Einstein postula l'existence de quanta d'énergie (sorte de grains d'énergie lumineuse) qui seront appelés ultérieurement des photons. Dans le cadre de cette théorie particulière d'Einstein, les rayonnements électromagnétiques, dont la lumière constitue la partie visible, transportent des quanta d'énergie appelés photons [16]. Le photon est une particule de masse nulle, l'expression de son énergie E est :

$$E = h \nu \quad (I.1)$$

h : constante de Planck, $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ et ν sa fréquence en Hz

Comme l'énergie d'une onde électromagnétique est Quantifiée, l'énergie d'une onde élastique est aussi quantifiée. Le quantum d'énergie d'une Onde élastique est appelé phonon par analogie avec le photon. Tous les concepts s'appliquant au photon s'appliquent au phonon en particulier la dualité onde-particule.

L'énergie d'un mode élastique de pulsation ω est :

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (1.2)$$

L'énergie de vibration totale d'un système est obtenue tout simplement en sommant la contribution de chaque mode (\vec{q}, s) contient $n_s(\vec{q})$ le nombre d'occupation de phonons, est restreint aux valeurs $0, 1, 2, \dots$, alors l'énergie thermique peut être évaluée nûment à partir de la relation ci-dessus :

$$E_{(\vec{q},s)} = \sum_{\vec{q},s} \left(n_s(\vec{q}) + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_s(\vec{q}) = \sum_{\vec{q},s} \left(\frac{1}{2}\right) \hbar \omega_s(\vec{q}) + \sum_{\vec{k},s} n_s(\vec{q}) \hbar \omega_s(\vec{q}) \quad (1.3)$$

Lorsque le mode est dans l'état excité caractérisé par le nombre quantique n c'est-à-dire lorsque le mode est occupé par n phonons. Le terme $\hbar \omega_s$ est l'énergie de point zéro du mode [16].

I.6 Grandeurs thermodynamiques

Le principal but de notre travail est la contribution des phonons dans le calcul des propriétés thermodynamiques et ceci dans le cadre de l'approximation harmonique. Une fois, la densité d'état des phonons (DOS) est connue. Cette dernière nous permet de calculer toutes les grandeurs physiques d'un système, particulièrement les propriétés thermodynamique.

I.6.1 La fonction de partition

La fonction de partition Z d'un système de phonons est la somme de la probabilité d'occupation de chaque état quantique, pondérée par l'exponentielle négative de l'énergie de l'état quantique divisée par la température. Cette fonction permet de calculer toutes les propriétés thermodynamiques d'un système de phonons [17-19].

I.6.2 Energie interne

L'énergie interne U d'un système de phonons est la somme des énergies de tous les modes vibratoires du système. Elle dépend de la température et peut être utilisée pour calculer la chaleur spécifique et d'autres propriétés thermodynamiques [20].

I.6.3 Energie libre

L'énergie libre F d'un système de phonons est la quantité d'énergie que le système peut libérer lorsqu'il interagit avec son environnement. Elle est liée à la fonction de partition et peut être utilisée pour déterminer l'équilibre thermodynamique d'un système de phonons [21].

I.6.4 Entropie

L'entropie S d'un système de phonons est une mesure du nombre de configurations microscopiques possibles du système. Elle dépend de la température et de la fonction de partition et peut être utilisée pour calculer toutes les propriétés thermodynamiques d'un système de phonons [22] Cette quantité est défini comme étant une grandeur thermodynamique associée à un système de particules, caractérisant le désordre ou le degré de désorganisation d'un système.

I.6.5 La chaleur spécifique

La chaleur spécifique C_v d'un système de phonons peut être calculée en prenant la dérivée de l'énergie interne par rapport à la température à volume constant. Elle dépend de la manière dont les phonons se propagent à travers le matériau et est utile pour caractériser la conductivité thermique d'un matériau [23-24].

I.8 Contribution des phonons aux grandeurs thermodynamiques

Dans ce qui suit, nous lierons la théorie vibrationnelle aux propriétés thermodynamique

1.8.1 Fonction de partition

Comme nous l'avons cité en haut dans la section 1.6.1, La fonction de partition Z nous permet de calculer toutes les propriétés thermodynamiques d'un système de phonons cette dernière étant le produit de fonction de partition de chaque mode. Pour un mode (\vec{q}, s) la fonction Z en fonction de la température s'écrit comme suite [25]:

$$Z = \sum_{n_s(\vec{q})} e^{-E_{(\vec{q},s)}/k_B T} \quad (I.4)$$

Remplaçant l'expression de l'énergie totale (I.2) dans l'expression Z en haut :

$$Z = \sum_{n_s(\vec{q})} \exp \left\{ - \sum_{n_s(\vec{q})} \frac{1}{k_B T} \left(n_s(\vec{q}) + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{q}) \right\} \quad (I.5)$$

$$Z = \prod_{n_s(\vec{q})} \sum_{n_s(\vec{q})} \exp \left\{ - \frac{1}{k_B T} \left(n_s(\vec{q}) + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{q}) \right\} \quad (I.6)$$

$$Z = \prod_{n_s(\vec{q})} z_{n_s(\vec{q})} \quad (I.7)$$

Avec :

$$z_{n_s(\vec{q})} = e^{-\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}} \sum_{n_s(\vec{q})} e^{-\beta n_s(\vec{q}) \hbar \omega_s(\vec{q})} \quad (I.8)$$

Et $\beta = 1/k_B T$.

Basant sur les propriétés des progressions géométriques afin de calculer le terme somme $z_{n_s(\vec{q})}$ qui aurait la forme ci-dessous :

$$z_{n_s(\vec{q})} = \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}}}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1} \quad (I.9)$$

La fonction de partition Z donnée par l'équation (I.7), pourra être réécrite alors sous la forme suivante :

$$Z = \prod_{n_s(\vec{q})} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1} \left(e^{-\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}} \right) \quad (II.10)$$

Le premier terme de la relation (I.10) est le nombre de phonons présents à l'équilibre thermique à la température T [26]. C'est ce que l'on appelle la fonction de distribution de Planck, en l'honneur de celui qui a quantifié pour la première fois l'énergie de rayonnement du corps noir. Le nombre d'occupations des phonons est donnée par la formule de Planck [26].

$$n_s(\vec{q}) = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1} \quad (I.11)$$

La relation (I.11) est connue sous le nom de distribution de Bose-Einstein.

1.8.2 Energie libre

La relation entre l'énergie libre et la fonction de partition s'écrit [25] :

$$F = -k_B T \ln Z \quad (I.12)$$

$$F = -k_B T \ln \left(\prod_{n_s(\vec{q})} \frac{e^{\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}}}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1} \right) \quad (I.13)$$

$$F = -k_B T \sum_{n_s(\vec{q})} \ln \left(\frac{e^{\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}}}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1} \right) \quad (I.14)$$

Retenons que :

$$\frac{e^{\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}}}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1} = \frac{1}{2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2} \right)}$$

Alors :

$$F = -k_B T \sum_{n_s(\vec{q})} \ln \left(\frac{1}{2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2} \right)} \right) \quad (I.15)$$

Soit :

$$F = k_B T \sum_{n_s(\vec{q})} \ln \left(2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2} \right) \right) \quad (I.16)$$

La densité d'état considérée comme étant une fonction continue. Le passage de la somme à l'intégrale se fait de cette manière [27-28] :

$$F = k_B T \int_0^{\infty} \ln \left(2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right) \mathcal{N}(\omega) d\omega \quad (I.17)$$

Où le terme $\mathcal{N}(\omega)$ désigne la densité d'état du système.

1.8.3 Energie interne

Pareillement et tout comme l'énergie libre, l'énergie interne peut être exprimée en fonction de Z , est alors calculée comme suite [29] :

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z) \quad (I.18)$$

$$U = k_B T \sum_{n_s(\vec{q})} \left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2kT} \right) \cdot \coth \left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2kT} \right) \quad (I.19)$$

Le passage de la somme à l'intégrale s'effectue via la densité d'état $\mathcal{N}(\omega)$ [30] :

$$U = k_B T \int_0^{\infty} \left(\left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) \cdot \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) \right) \mathcal{N}(\omega) d\omega \quad (I.20)$$

1.8.4 Entropie

La relation qui lie l'énergie libre et l'énergie interne, nous permet d'introduire une nouvelle quantité importante en thermodynamique, celle ci caractérise le désordre ou le degré de désorganisation d'un système, c'est l'entropie S . Son expression est donnée par [31] :

$$F = U - TS \quad (I.21)$$

$$S = \frac{U}{T} - \frac{F}{T} \quad (I.22)$$

Après substitution :

$$S = k_B \sum_{n_s(\vec{q})} \left\{ \left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2k_B T} \right) \cdot \coth \left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2k_B T} \right) - \ln \left(2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2} \right) \right) \right\} \quad (I.23)$$

En introduisant la densité d'états vibrationnelle $\mathcal{N}(\omega)$, l'entropie aurait la forme ci-dessous [28] :

$$S = k_B \int_0^{\infty} \left\{ \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \cdot \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) - \ln \left(2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right) \right\} \mathcal{N}(\omega) d\omega \quad (I.24)$$

1.8.5 Chaleur spécifiques

La chaleur spécifique est une autre propriété importante d'un matériau, elle est considérée la grandeur la plus fondamentale pour les solides. Expérimentalement, il s'agit de la chaleur spécifique à pression constante, qui est déterminée dans les solides. Elle diffère peu de la chaleur spécifique à volume constant dans l'approche harmonique. Elle est définie par l'expression suivante[32] :

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (1.25)$$

$$C_V = k_B \sum_{\vec{q},s} \left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2k_B T} \right)^2 \left(\frac{1}{\sinh^2 \left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2k_B T} \right)} \right) \quad (1.26)$$

Faisant intervenir la densité des états vibrationnels $\mathcal{N}(\omega)$. La chaleur spécifique devient[33] :

$$C_V = k_B \int_0^\infty \left\{ \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right)^2 \left(\frac{1}{\sinh^2 \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right)} \right) \right\} \mathcal{N}(\omega) d\omega \quad (1.27)$$

I.9 Modèle d'Einstein

Le modèle d'Einstein est un modèle théorique développé par Albert Einstein en 1907 pour décrire le comportement thermique des solides. Il s'agit d'un modèle qui considère que les vibrations des atomes dans un solide peuvent être décrites comme des phonons, des quanta d'énergie qui correspondent à des oscillations collectives des atomes dans le réseau cristallin[34].

Plus le modèle d'Einstein ne suppose que toutes les vibrations possibles dans un solide sont équivalentes et peuvent être décrites par une distribution de fréquences de vibration identique à celle d'un 3N oscillateur harmonique tridimensionnel. Cette distribution de fréquences est connue sous le nom de distribution d'Einstein.

Le modèle d'Einstein a été utilisé avec succès pour expliquer diverses propriétés thermiques des solides, telles que la capacité calorifique, la conductivité thermique, la diffusivité thermique, etc. Il a également été utilisé pour expliquer des phénomènes tels que la transition de phase solide-liquide[34]

Sur la figure ci-dessus, nous donnons les différents modèles théoriques qui existent dans la littérature scientifique qui donne l'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température.

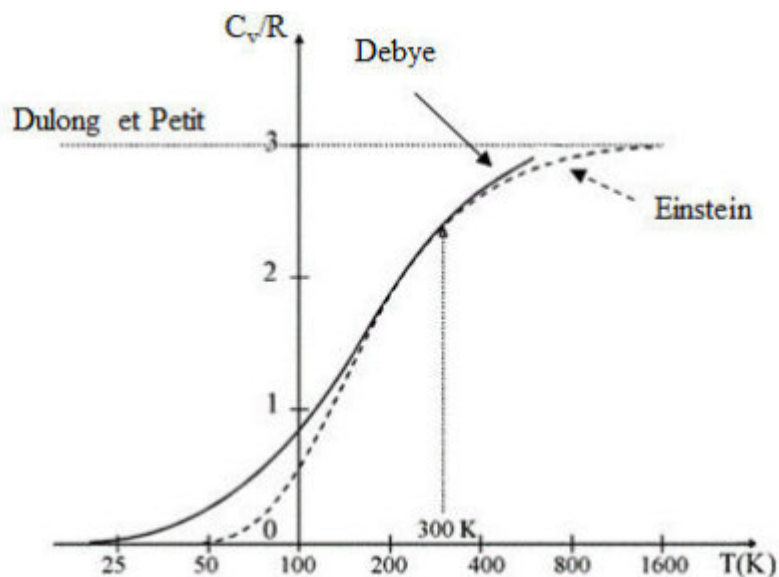


Fig. I.4 : Evolution de la chaleur spécifique du silicium en fonction de la température, avec le modèle d'Einstein (ligne en pointillée) avec la limite de Dulong et Petit et le modèle de Debye (ligne en trait plein). Le modèle d'Einstein reproduit bien la limite défini par Dulong et Petit [12]

Dans ce chapitre, nous avons exploré différentes définitions, concepts et théories fondamentaux pour notre travail. Nous avons d'abord examiné les caractéristiques structurelles des systèmes propres, puis nous avons étudié la contribution des phonons aux propriétés thermodynamiques des systèmes de surface alliages. Une attention particulière a été portée au modèle d'Einstein, qui constitue la base de notre travail.

Chapitre II

Contribution des phonons aux propriétés thermodynamiques du système de surface alliage métallique ordonnée

Objectif du chapitre

L'objectif de ce chapitre est de présenter le système de surface alliage métallique ordonnée que nous avons choisis à étudier. Puis nous décrivons le principe de calcul, en fin nous représentons l'ensemble des résultats liés aux contributions des phonons aux propriétés thermodynamique avec une comparaison par rapport aux systèmes de surfaces propre ceci dans l'approximation harmonique en basant sur le modelé d'Einstein.

II. 1 Description du système de surface alliage

L'or et palladium cristallisent tous deux dans une structure cubique à face centrée (CFC) avec des paramètres de réseau différents, Étant miscibles en volume, ces métaux peuvent former des alliages ordonnés à la surface. La morphologie de ces alliages Pd – Au, dépend fortement des conditions expérimentales, notamment les techniques de dépôt et les températures de recuit. Les films ultra-minces sont généralement obtenus par dépôt en phase vapeur sous vide ultra-élevé et étudiés sur une large plage de températures allant, de 150 K jusqu'à 650 K des températures élevées en utilisant diverses méthodes[35].

Y. Robach et al. ont étudié la déposition du Pd sur une surface propre $Au(110)$ dans leur travail[35]. Ils ont observé que la face (110) de l'or présentait une phase stable de reconstruction (1×2) . En utilisant une technique de dépôt par vapeur à température ambiante, ils ont préparé des films métalliques ultraminces sur la surface propre $Au(110)$. Lorsque la concentration d'atomes de palladium atteignait jusqu'à 0,5 ML, une couche d'alliage ordonnée de type $Au(110) - (1 \times 2) - Pd$ se formait en deuxième couche atomique, avec des chaînes Au_Pd s'étendant le long de la direction cristalline [110].

Cette couche d'alliage était recouverte par une monocouche d'atomes d'or, comme illustré dans la figure (II.1) ci-dessus [35].

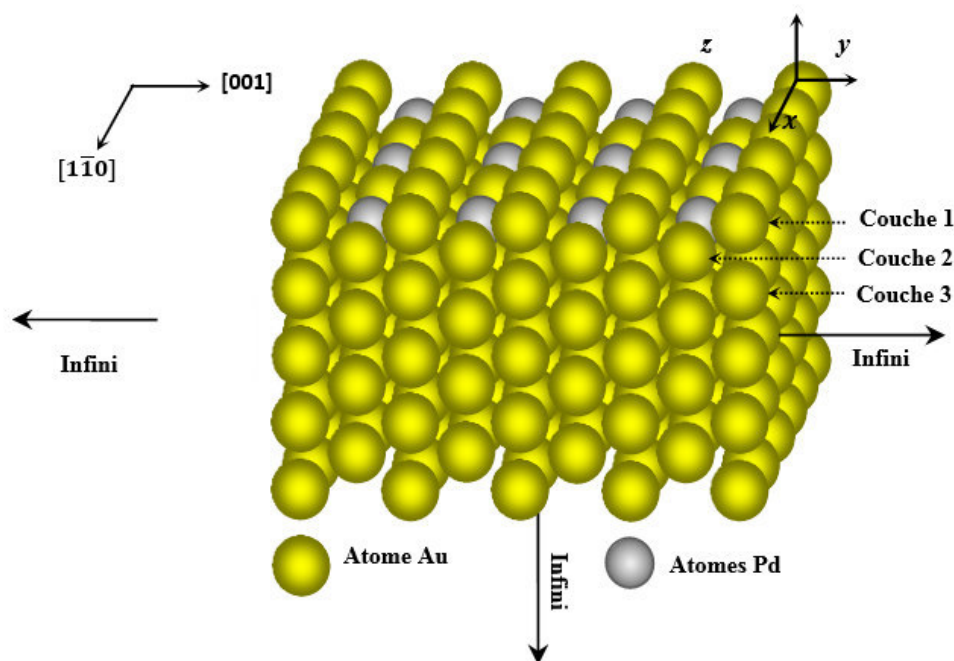


Fig. II.1 : Schéma représentatif de la surface alliage $Au(110) - (1 \times 2) - Pd$

II.2 Système de surface propre

La symétrie de translation d'un solide cristallin est rompue par la présence d'une surface propre, ce qui entraîne une différence dans la densité d'états de vibration (DOS) entre la surface et le volume. La brisure de symétrie selon la direction perpendiculaire à la surface engendre l'apparition d'états localisés des phonons de surface (LDOS).

Sur la figure (II.2) nous donnons un schémas illustratif du système de surface propre Au (110).

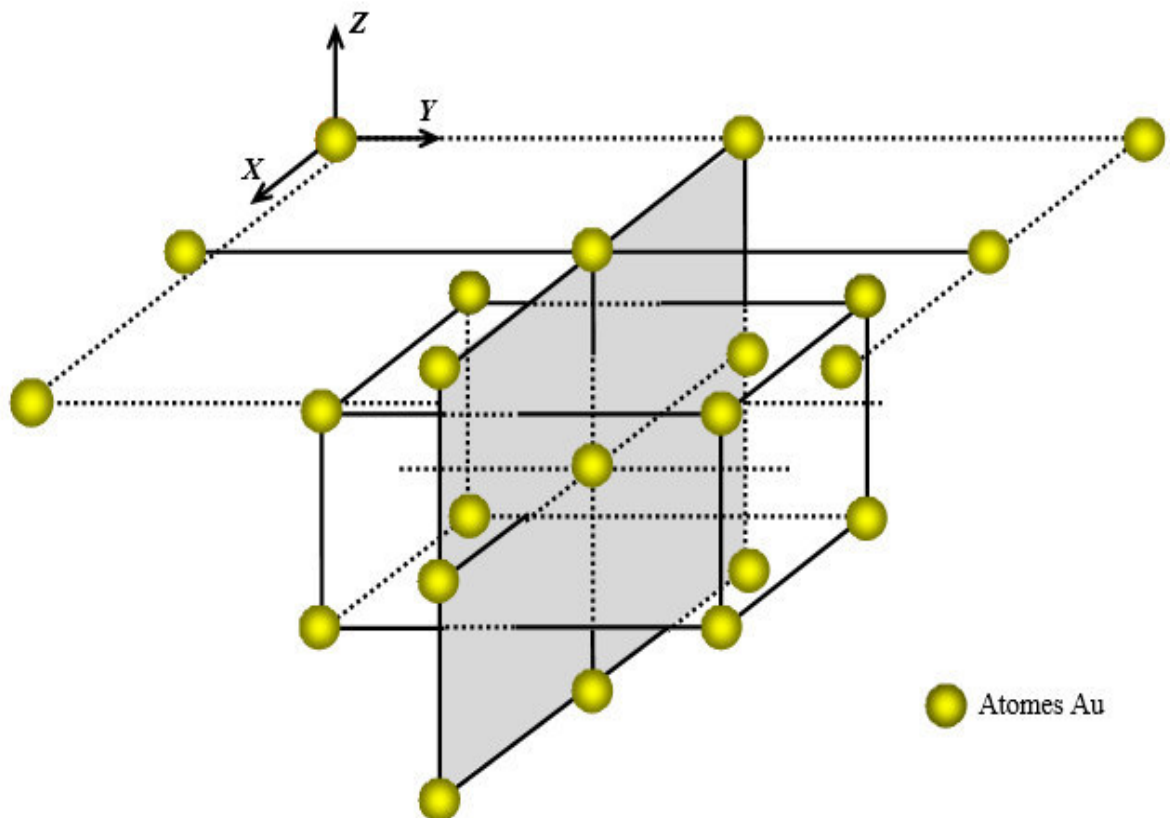


Fig.II.2 : Représentation schématique de la surface propre Au(110)

II.3 Système de surface alliage ordonnée

La structure de surface alliage est constituée un substrat semi-infini suivant les directions $[001]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$, elle présente une brisure de symétrie de translation suivant la direction $[110]$.

Comme dans le cas précédent, la brisure la symétrie suivant la direction normale à la surface conduit aux présences des états localisés (LDOS) autrement des phonons de surface ; outre cela la présence des atomes de palladium Pd, forme en deuxième couche atomique, avec des chaînes de Au – Pd, tout le long de la direction cristalline $[1\bar{1}0]$.

Sur la figure (II.3) ci-dessous est représenté le système de surface alliage ordonnée $Au(110) - (1 \times 2) - Pd$.

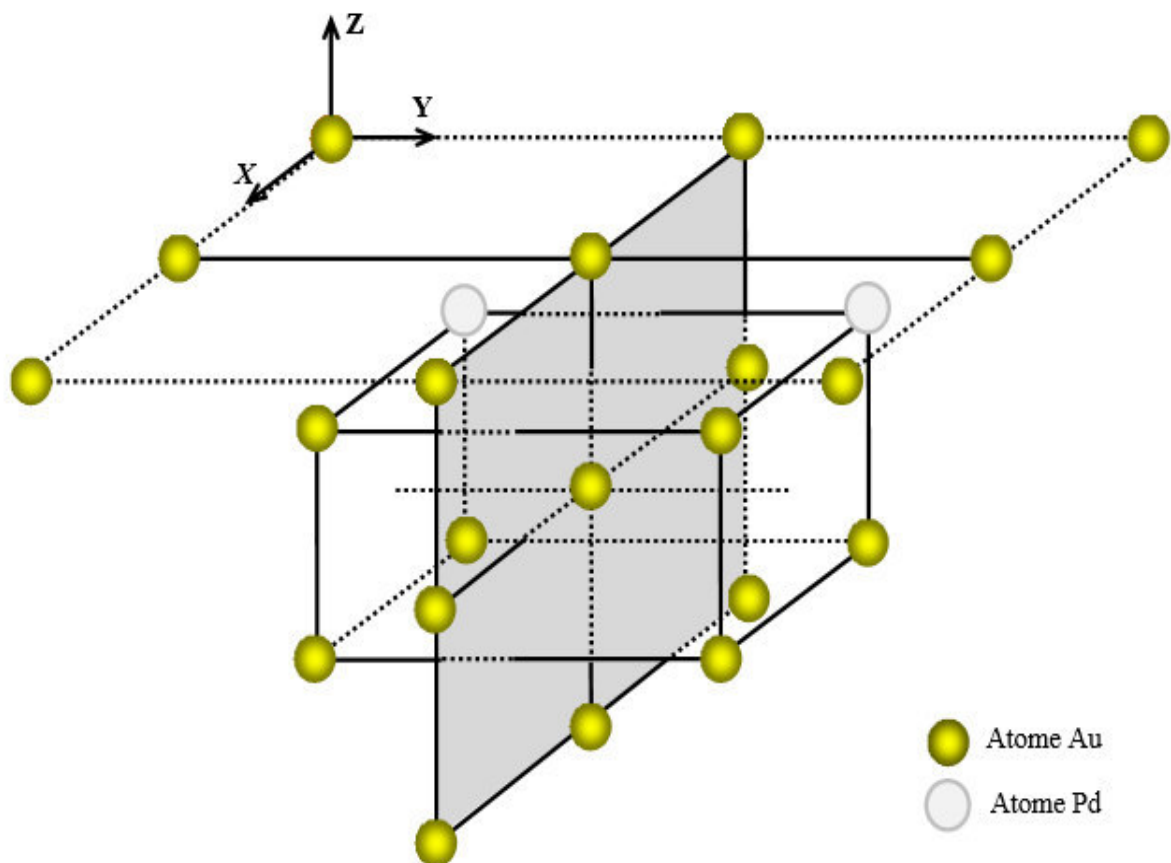
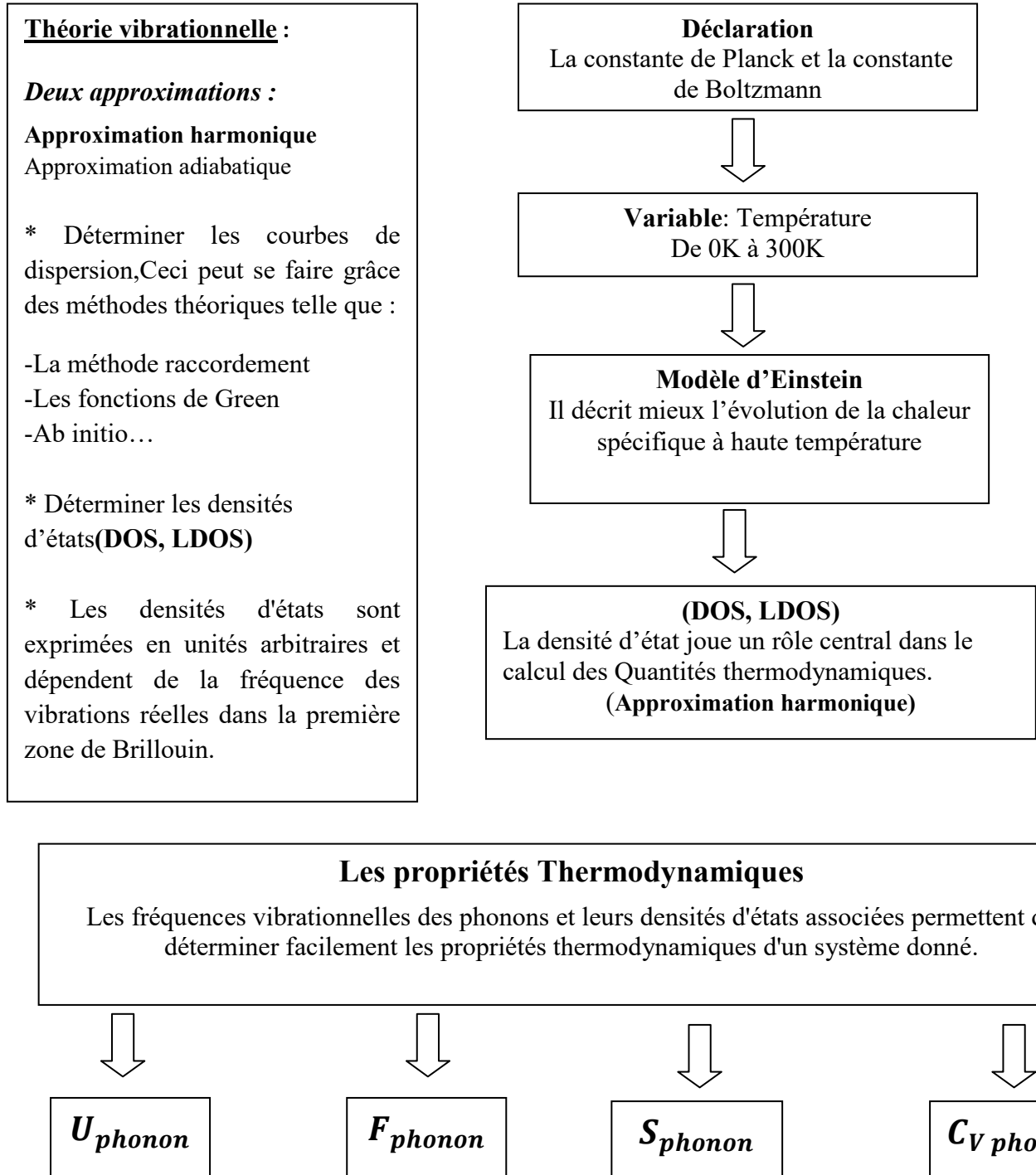


Fig.II.3 Représentation schématique de la surface alliage $Au(110) - (1 \times 2) - Pd$

II.4 Principe et organigramme de calcul



Les propriétés Thermodynamiques
Les fréquences vibrationnelles des phonons et leurs densités d'états associées permettent de déterminer facilement les propriétés thermodynamiques d'un système donné.

↓

↓

↓

↓

U_{phonon}

F_{phonon}

S_{phonon}

C_V_{phonon}

II.5 Résultats et discussion

Le but principal de notre travail est de contribuer à la compréhension du rôle des phonons dans les propriétés thermodynamiques des systèmes d'alliage de surface ordonnée. Dans le premier chapitre, nous avons vu comment les propriétés thermodynamiques d'un système peuvent être déterminées en utilisant les fréquences de vibration des phonons et leurs densités d'états correspondantes. Nous les rappelons :

- **L'énergie interne :**

$$U = k_B T \int_0^{\infty} \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \cdot \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \mathcal{N}(\omega) d\omega \quad (\text{II. 1})$$

- **L'énergie libre :**

$$F = k_B T \int_0^{\infty} \text{Ln} \left(2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right) \mathcal{N}(\omega) d\omega \quad (\text{II. 2})$$

- **L'entropie :**

$$S = k_B \int_0^{\infty} \left\{ \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \cdot \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) - \ln \left(2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right) \right\} \mathcal{N}(\omega) d\omega \quad (\text{II. 3})$$

- **La chaleur spécifique:**

$$C_v = k_B \int_0^{\infty} \left\{ \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right)^2 \left(\frac{1}{\sinh^2 \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right)} \right) \right\} \mathcal{N}(\omega) d\omega \quad (\text{II. 4})$$

Rappelons que $\mathcal{N}(\omega)$ représente la densité d'état vibrationnelle locale (LDOS) relative au système de surface alliage ordonnée. Dans ce qui suit nous présentons les résultats obtenus avec une comparaison par rapport aux systèmes de surfaces propre Au(110) et dans l'intention d'enrichir nos résultats obtenus.

Comme il a été illustré sur la figure (I.4), dans le chapitre précédent, le modèle d'Einstein donne des résultats assez proches aux températures ambiantes, de plus la déposition du palladium sur une surface propre Au(110) a été rapportée que la face (110) du métal d'or montre une stable phase de reconstruction (1x2) aux températures ambiantes, est la raison pour laquelle nous choisissons ce modèle.

II.5.1 L'énergie interne

L'évolution de la contribution des phonons à l'énergie interne pour les systèmes de surface propre Au(110) et le système de surface alliage métallique ordonnée Au(110) – (1x2) – Pd est illustré sur la figure (II.4) ci-dessous :

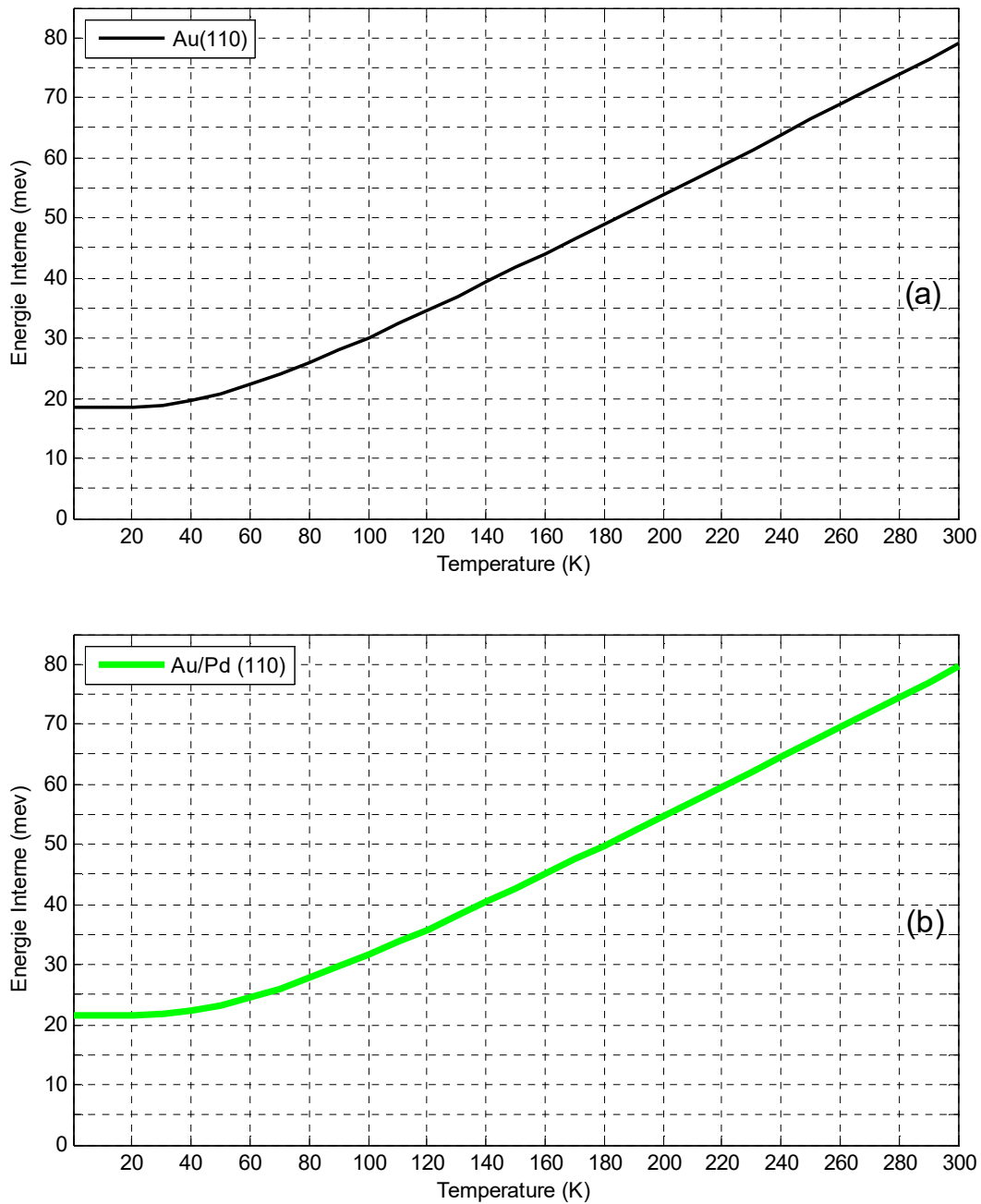


Fig.II.4 : Contribution des phonons à l'énergie interne en fonction de la température ; (a) le système de surface propre Au(110) , (b) le système de surface alliage ordonné Au(110) – (1x2) – Pd.

II.5.2 L'énergie libre

L'évolution de la contribution des phonons à l'énergie libre pour les systèmes de surface propre Au(110) et le système de surface alliage métallique ordonnée Au(110) – (1x2) – Pd est illustré sur la figure (II.5) ci-dessous :

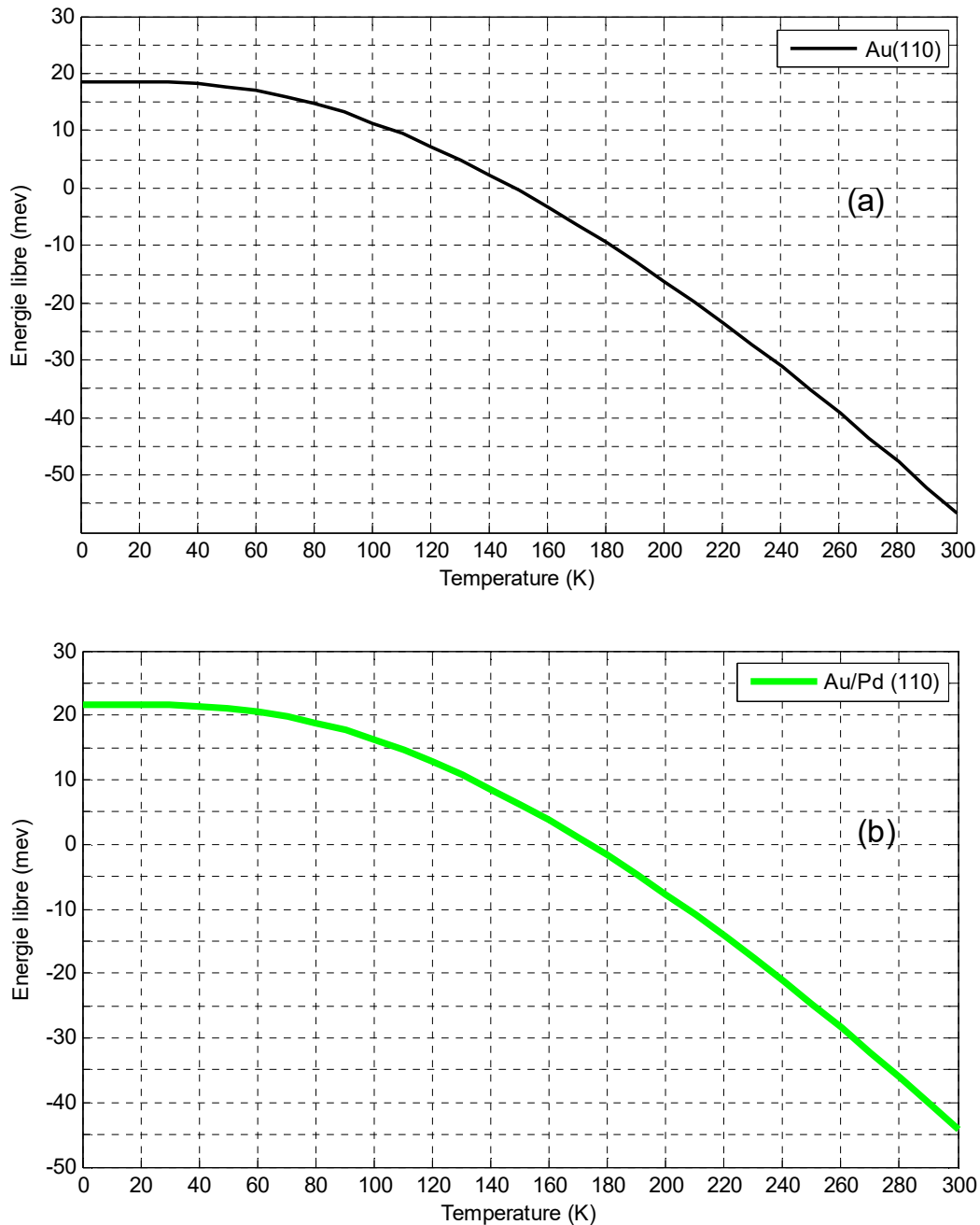


Fig.II.5 : Contribution des phonons à l'énergie libre (F) en fonction de la température ; (a) le système de surface propre Au(110) , (b) le système de surface alliage ordonnée Au(110) – (1x2) – Pd.

II.5.3 L'entropie

L'évolution de la contribution des phonons à l'entropie pour les systèmes de surface propre $\text{Au}(110)$ et le système de surface alliage métallique ordonnée $\text{Au}(110) - (1 \times 2) - \text{Pd}$ est illustré sur la figure (II.6) ci-dessous :

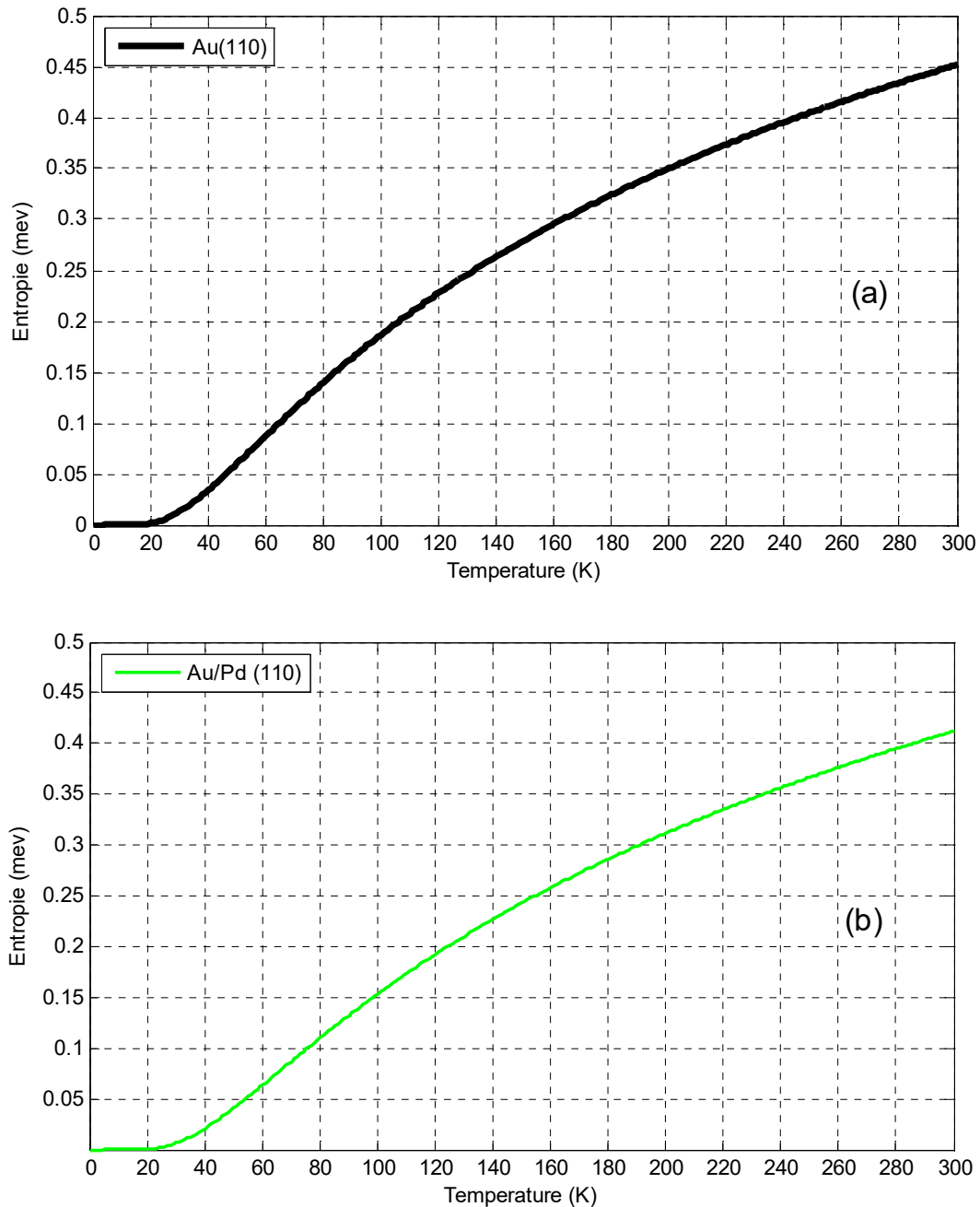


Fig.II.6 : Contribution des phonons à l'entropie (S) en fonction de la température ; (a) le système de surface propre $\text{Au}(110)$, (b) le système de surface alliage ordonné $\text{Au}(110) - (1 \times 2) - \text{Pd}$.

II.5.4 La chaleur spécifique

L'évolution de la contribution des phonons à la chaleur spécifique pour les systèmes de surface propre Au(110) et le système de surface alliage métallique ordonnée Au(110) – (1x2) – Pd est illustré sur la figure (II.7) ci-dessous

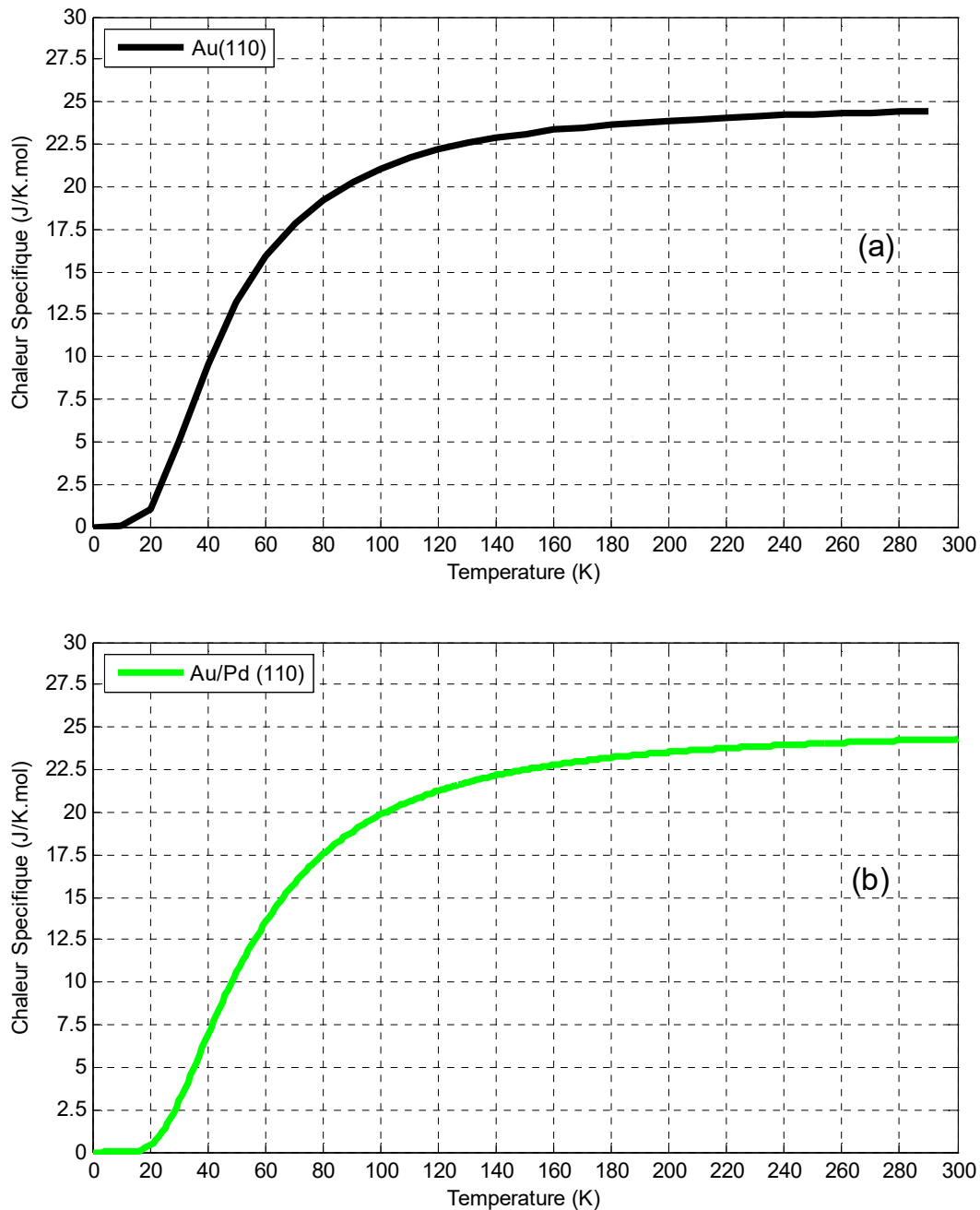


Fig.II.7 : Contribution des phonons à la chaleur spécifique (C_v) en fonction de la température ; (a) le système de surface propre Au(110), (b) le système de surface alliage ordonnée Au(110) – (1x2) – Pd.

La figure (II.4) de l'énergie interne : les deux courbes présentent des comportements similaires en fonction de la température, l'énergie interne augmente avec l'augmentation de la température. À des températures nulles ($T = 0 K$), les deux courbes affichent des valeurs non nulles d'énergie interne ; environ $18,5 meV$ le système de surface propre Au(110), et $21,6 meV$ le système de surface alliage ordonnée. Ces valeurs restent pratiquement constantes sur une plage de températures jusqu'à $T = 50 K$. Au-delà, l'énergie interne augmente rapidement et présente un comportement presque linéaire

La figure (II.5) de l'énergie libre : À des températures nulles ($T = 0 K$), les deux courbes affichent des valeurs non nulles, tout comme le cas de l'énergie interne, les deux courbes présentent des comportements similaires en fonction de la température. Sur une plage de température de $0 K$ à $50 K$, l'énergie libre reste pratiquement constante pour les deux systèmes de surface.

Au-delà de $T = 50 K$, nous observons une diminution graduelle de l'énergie libre pour les deux systèmes. Le système de surface propre Au(110) atteint une valeur nulle à la température $150 K$, tandis que le système de surface alliage ordonnée l'atteint à la température $175 K$. Il est important de noter que cette diminution devient plus rapide à des températures très élevées.

La figure (II.6) de l'entropie : La contribution des phonons à l'entropie des deux systèmes de surfaces étudiés présente un comportement similaire en fonction de la température : elle augmente avec l'augmentation de la température. Sur la plage de température allant de 0 à $20 K$, l'entropie augmente très lentement et reste toujours très proche de zéro. Cela semble logique est raisonnable car à très très basse température, seul le niveau d'énergie le plus bas qui est occupé ainsi l'entropie est nulle.

Quant la température augmente, l'entropie augmente car la probabilité d'une transition augmente. Cependant, au-delà de $T = 20 K$, l'augmentation devient plus rapide. La contribution des phonons à l'entropie est plus importante dans le système de surface propre Au(110), ayant une contribution d'environ $0.45 meV/K$ comparativement au système de surface alliage ordonnée. La raison est due à la présence des atomes de Pd dans la deuxième couche, autrement due au rapport de masse Au/Pd .

La figure (II.7) chaleur spécifique : Tout comme le cas de l'énergie interne, l'énergie libre et l'entropie, La contribution des phonons à la chaleur spécifique présente un comportement similaire en fonction de la température pour les deux systèmes de surfaces.

La contribution des phonons à la chaleur spécifique augmente de manière progressive avec la température ; elle augmente rapidement, à partir de $20K$. Elle atteint une valeur constante à hautes températures. Elle va augmenter pour atteindre le maximum.

Comparativement à l'évolution de la chaleur spécifique du silicium en fonction de la température, illustré sur la figure (I.4), le modèle d'Einstein reproduit bien la limite défini par Dulong et Petit [12]. Nos résultats de la contribution des phonons à la chaleur spécifique relative aux deux systèmes de surfaces approchent la limite classique aux hautes températures.

Par ailleurs, à des températures fixes, nous constatons que la contribution des phonons à la chaleur spécifique est faible dans le système de surfaces alliages ordonnées par rapport systèmes de surface propre. Ce résultat reflète essentiellement l'effet de l'adsorption d'atomes, sur des substrats de surface propre, sur la chaleur spécifique.

Conclusion générale

Conclusion générale

La présence d'une surface provoque souvent de grandes modifications dans les liaisons interatomiques dans les premières couches atomiques adjacentes, et ceci a une influence significative sur les propriétés physiques des atomes au voisinage de la surface comparées à celles du volume. Le travail décrit dans ce mémoire est la contribution des phonons aux propriétés thermodynamiques des systèmes de surfaces alliages métalliques ordonnés telle que : l'énergie interne, l'énergie libre, l'entropie et la chaleur spécifique.

Etant donné que la densité d'état joue un rôle central dans le calcul des propriétés physiques d'un système. A partir des fréquences vibrationnelles des phonons et leurs densités d'états associées nous permettent de déterminer facilement les propriétés thermodynamiques locales d'un système donné.

Nos résultats numériques concernant les contributions des phonons aux propriétés thermodynamiques pour le système de surface alliages $Au(110) - (1 \times 2) - Pd$, présentant un mélange d'atomes $Au - Pd$ dans la deuxième couche atomique avec une comparaison par rapport aux systèmes de surfaces propre ceci dans l'approximation harmonique en basant sur le modèle d'Einstein ; à des températures fixes, nous constatons que la contribution des phonons aux fonctions thermodynamiques sont faible dans le système de surfaces alliages ordonnées par rapport systèmes de surface propre.

Nos résultats reflètent essentiellement l'effet de l'adsorption d'atomes, sur des substrats de surface propre, autrement la présence des atomes de palladium dans la deuxième couche. Ceci

Conclusion générale et perspectives

modifie les densités d'états associées, adonc apparition des nouveaux états localisé (des phonons de surface) ce qui signifie, que les atomes de Palladium ont une contribution importante aux propriétés thermodynamiques.

En perspectives, nous comptons de reprendre les calculs, que nous avons effectués basant sur le modèle de Debye, et de comparer par la suite les résultats obtenus. En plus, de voir l'effet de la concentration d'atomes de palladium dans les systèmes de surface alliage.

Il est intéressant de calculer d'autres grandeurs physiques telle que la conductivité thermique en tenant compte du couplage phonon- électrons (approximation adiabatique) car dans les systèmes de surfaces alliages métalliques la contribution électronique est la plus dominante.

Références

- [1] A. Carrado, Thèse de Doctorat Université de Reims Champagne-Ardenne,(2001).
- [2] Th. Yousfi, Mémoire de Master Université A. Mira Bejaia,(2018).
- [3] H. Ayache, These de Doctorat Université Mouloud Mammeri. TiziOuzou,(2018).
- [4] B. Aude, These de Doctorat Université Joseph-Fourier- Grenoble, (2006).
- [5] V. Dhanasekaran,These de Doctorat Université Paris, Diderot,(2017)
- [6] G.F. Shao, T. Na-Na, T.-D.Liu, L.Y. Xu, Y.-H.Wen ,Physica E, V 70, 11-20, (2015).
- [7] C.Kittel, Physique de l'État solide, 7e Éd. Dunod, Paris (1998).
- [8] O. Aiche, H. Khatem. Mémoire de Master Université LaerbiBn M'hidi Oum El Bouaghi, (2021).
- [9] J. Frisch, U. Schröder, physics Reports. 309, 209,(1999).
- [10] P.B. Allen, S. Aubin, R.B. Douk,Conds.matt.,1-5, (1999).
- [11] Dj. Zerirgui,These de Doctorat Université Mouloud Mammeri,Tizi- Ouzou, (2015).
- [12] P.F. LORY. These de Doctorat. Université de GRENOBLE,(2015).
- [13] P. Masri. Jour. dePhys 35, 433, (1974).
- [14] T.E. Feuchtwang, Phys. Rev. V 155, N 3, 731- 744, (1967).
- [15] A.S. Côté, I. Morrison, X.Y. Cui, S. Jenkins and D.K. Ross, Can. J. Phys. 81,115-122, (2003).
- [16] M. Guenfoud, Thèse de Doctorat. Université Ahmed,Draia-Adrar, (2022).
- [17] C.Kittel, Introduction to solid state physics, 8thEd.Wiley, (2004).
- [18] L.F. Lou, Introduction to phonon and electron, World Scientific,(2003).
- [19] J.D. Patterson, B.C. Bailey. Solid-State Physics Introduction to the Theory, Springer, (2007).
- [20] H.B. Callen, Thermodynamics and an introduction to thermostatics,2nd, Ed.Wiley,(1985).
- [21] N.W. Ashcroft N.D. Mermin, Physique des solides, EDP Sciences, (2002).
- [22] G. Grmivall, Thermophysical properties of materials, Enl. and Rev.,(1999).
- [23] R.F.Sekerka. Thermal Physics. Thermodynamics and Statistical Mechanics For Scientists and Engineers, Elsevier, (2015)
- [24] Y.A. Çengel and M.A. Boles, Thermodynamics: An Engineering Approach, 5th,Éd, McGraw-Hill, (2005).

- [25] C. Ngô, H. Ngô, Physique statistique, 3e Éd., Dunod(2007).
- [26] T.S. Rahman, J.D. Spangler and A.Al-Rawi, J. Phys. Condens. Matter 14 5912 (2002).
- [27] H. Yildirim, A. Kara and T.S. Rahman,J. Phys. Condens. Matter 21 (2009)
- [28] S. Durukanoglu, A. Kara and T.S. Rahman, PHY. REV. B 67, 235415 (2003).
- [29] T.S. Chen,G.P. Alldredge,F.W. De Wette,Surface Science 62, 694 (1977).
- [30] H. Yildirim, A. Kara and T. S Rahman,Surface Science 600, 492 (2006).
- [31] F. X. Timmes and F. D. swesty, THE ASTROPHYS.J.SUPP.SERIES, 126, 516 (2000).
- [32] A. A. Maradudin and R. F. Wallis, PHY. REV. VOL.148, 961 (1966).
- [33] W. Fei, A. Kara, and T.S. Rahman, PHY. REV. B 61, 16116 (2000).
- [34] A. van de Walle and G. Ceder,Rev. Mod. Phys., V74, N1, 11-45, (2002).
- [35] S. Kheffache, These de Doctorat Université Mouloud Mammeri,TiziOuzou ,(2019).