

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

THESE DE DOCTORAT

SPECIALITE : PHYSIQUE
OPTION : PHYSIQUE DES MATERIAUX

Présentée par

Malika BOUCHERRAB épouse CHELLI

Sujet

Modélisation des propriétés d'une surface et interface d'un système hexagonal à 2D et 3D

Devant la commission d'examen composée de :

M. Hellal	Slimane	Professeur	U. M. M. Tizi Ozou	Président
M. Tigrine	Rachid	Professeur	U. A. D. Adrar	Rapporteur
M. Chadli	Rabah	MCA	U. M. M. Tizi Ozou	Examineur
M. Madi	Djamel	MCA	U. A.M.O. Bouira	Examineur
M. Halit	Mouhamed	MCA	U. A. T. Laghouat	Examineur
M. Bourahla	Boualem	Professeur	U. M. M. Tizi Ouzou	Invité

Soutenue, le : 31/10/2015.

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au Pr Hamid Bouzar directeur du Laboratoire de physique et chimie quantique (LPCQ) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou pour m'avoir accueilli et de m'avoir permis de travailler dans de bonnes conditions.

Mes plus vifs remerciements sont destinés à Mr Rachid Tigrine, Professeur à l'université d'Adrar qui fut pour moi un directeur de thèse attentif et disponible malgré ses nombreuses charges. J'ai pu bénéficier de son aide scientifique valeureuse, de sa compétence, de sa rigueur et surtout de sa confiance. J'en suis très reconnaissante.

Je suis très reconnaissante à Mr Hellal Slimane, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse. Je tiens également à remercier Mr Madi Djamel, Maître de Conférences à l'Université de Bouira, Monsieur Halit Mouhamed, Maître de Conférences à l'Université Laghouat et Monsieur Chadli Rabah, Maître de Conférences à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour avoir accepté d'être examinateurs de ce travail.

Mes remerciements les plus sincères sont adressés au Professeur Boualem Bourahla pour son aide précieuse, apportée le long de ma formation, ses remarques successives et conseils ont permis d'améliorer les différentes versions de ce travail. Les mots me manquent pour exprimer ma gratitude envers lui pour sa patience.

Je remercie infiniment tous les membres de l'équipe 4 du LPCQ pour la bonne ambiance qu'ils ont su installer au sein du laboratoire. Un grand merci à Ouahiba qui m'a toujours donné l'espoir d'aller de l'avant dans les moments difficiles, à Sedik, Fazia, lamia, lila et Ghania pour leurs encouragements. A ceux-là s'ajoutent tous les autres thésards, et membres permanents de l'équipe Samira et Ouiza. Ils étaient pour moi plus que des collègues de travail mais une famille.

Merci à tous mes collègues enseignants de l'université de Bouira, Karima, Salem, Djamel et tous les autres pour leur gentillesse et leur bonne humeur. Sachez que je vous ai côtoyé avec beaucoup de plaisir.

Je remercie aussi Lynda pour son aide (3DMax), Samira, Aldjia, Djamila et mes frères Ali, Madjid, Amar, Djamel, Smail et mon petit trésor Hidouche.

Un grand merci à tous mes amis(es) qui ont cru en moi et qui m'ont permis d'arriver au bout de cette Thèse.

J'adresse toute mon affection à ma famille et ma belle famille, en particulier ma maman qui m'a fait comprendre que la vie n'est pas faite uniquement de problèmes de nanostructures qu'on pourrait résoudre grâce à des formules mathématiques et logiciels informatiques. Que dieu te garde et te protège.

Je remercie chaleureusement mon mari, Farid, pour la grande patience, l'encouragement et la confiance qu'il m'a témoigné. Je tiens à le remercier surtout pour son soutien moral ininterrompu et ses nombreux conseils tout le long de ma Thèse, et tous ceux qui me sont chers Yani et Ariss.

Je voudrais dédier ce travail à la mémoire de mon très cher père qui n'a pas vu l'aboutissement de mon travail mais je sais que tu aurais été très fier de moi aujourd'hui.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	3
Chapitre I : Propriétés générales des surfaces	8
Introduction	8
I.1 Description microscopique d'une surface	8
I.2 Réseau de Bravais bidimensionnel	9
I.3 Les effets de la surface	10
I.4 Energie de surface	11
I.5 Relaxation et reconstruction	12
I.6 Notation utilisée pour les structures de surface	13
I.6.1 Notation matricielle	13
I.6.2 Notation de Wood	15
I.7 Surfaces dans les cristaux	17
I.8 Propriétés spécifiques des surfaces	18
I.9 Techniques de caractérisation structurale	18
I.9.1 Les techniques d'observation	18
I.9.1.1 La microscopie électronique à balayage (MBE)	18
I.9.1.2 Microscopie électronique à transmission MET ou TEM	19
I.9.1.3 Les microscopies à champ proche (STM et AFM)	19
I.9.2 Les techniques d'analyse	19
I.9.2.1 Diffraction d'électrons de basse et haute énergie LEED et RHEED	19
I.9.2.2 La spectroscopie de photoélectrons X (SPX)	20
I.9.2.3 La Spectroscopie d'électrons Auger S.E.A	20
I.9.2 Spectrométrie photo-électronique UV	20
Références	22
Chapitre II : Dynamique vibrationnelle d'un solide cristallin	24
Introduction	24
II.1 Dynamique vibrationnelle des systèmes ordonnés	25
II.2 Dynamique vibrationnelle des surfaces ordonnées	27
II.2.1 La méthode de diagonalisation direct (ou Slab method)	28
II.2.2 La méthode des fonctions de Green	28
II.2.3 La méthode de raccordement	30
II.3 Formulation du problème	31
II.4 Détermination des coefficients de transmission et de réflexion	33
II.5 La conductance phononique	34
II.6 Calcul des densités d'états vibrationnelles	34
Références	36
Chapitre III : Dynamique vibrationnelle du réseau parfait	38
Introduction	38
III.1 Structure hexagonale	39
III.1.1 Première zone de Brillouin	39
III.1.2 La zone de Brillouin irréductible	41
III.2 Equations du mouvement	41
III.3 Courbes de dispersion	44
III.4 Calcul des facteurs de phase	46
III.4.1 Méthode du déterminant	46
III.4.2 Méthode de l'augmentation de la base	47
III.5 Courbes de dispersion à 3D	49
III.6 Calcul des vitesses de groupe	50

III.6.1 La méthode des différences finies	51
III.6.2 La méthode des perturbations	52
Références	56
Chapitre IV : Dynamique vibrationnelle des systèmes hexagonaux perturbés à 2D	57
Introduction	57
Partie I : Adsorption d'une chaîne d'atome sur une surface hexagonale	58
IV. 1 Etude de la diffusion dans le système perturbé	58
IV. 1. 1 Description du modèle.....	58
IV.2 Matrice dynamique du système perturbé.....	59
IV.3 Matrice de raccordement.....	59
IV. 4 La diffusion phononique en présence d'inhomogénéités	61
IV. 5 Résultats obtenus	64
IV. 6 Discussions et interprétations.....	69
Partie II : Effet d'un défaut de substitution	73
IV. II.1 Description du modèle	75
IV. II.1 Résultats obtenus.....	76
VI. II.2 Discussions et interprétation	81
Conclusion	85
Références	86
Chapitre V : Propriétés vibrationnelles des interfaces 2D	87
Introduction	87
V. 1 Etude de la diffusion dans un système présentant une interface.....	88
V.1.1 Description du modèle.....	88
V. 2 Resultats obtenus.....	89
V. 3 L'effet de l'épaisseur de la première interface	93
V. 4 Resultats obtenus	94
V. 5 Discussion et analyse des résultats obtenus.....	97
V. 6 La deuxième interface	103
V. 7 Résultats obtenus	104
V. 8 Influence de l'étendu de la deuxième interface	107
V. 9 Résultats obtenus	108
V. 10 Discussion et analyse des résultats obtenus	110
Conclusion	115
Références	116
Chapitre VI Dynamique des structures hexagonales 3D cas des nanotubes de carbone ...	117
Introduction.....	117
VI.1 Les formes allotropiques du carbone.....	118
VI.1.1 Structure du graphite	118
VI.1.2 Le diamant.....	119
VI.1.3 Les fullerènes.....	119
VI.1.4 Les Nanotubes de Carbone	120
VI.1.4.1 Structure des nanotubes de carbone.....	120
VI.2 Les courbes de dispersion	122
VI.3 Discussion des courbes de dispersion	124
VI.4 Densité d'états vibrationnelles du nanotube de carbone parfait	126
Conclusion	129
Références	130
Conclusion générale	131

Introduction générale

De nombreux travaux sur la synthèse et les applications technologiques des matériaux nanostructurés se sont rapidement développés au cours de ces deux dernières décennies. Cet intérêt provient de la découverte que leurs propriétés physiques, approchées par une grande variété de méthodes expérimentales [1], diffèrent de celles des solides de tailles conventionnelles. L'étude de leurs propriétés chimiques, mécaniques, électriques, magnétiques et optiques ont, de plus, démontré qu'il était possible de les maîtriser et de les diriger en contrôlant la taille des entités nanométriques et par la façon dont ces constituants sont assemblés [2, 3].

Ces nanostructures sont généralement obtenues à la surface d'un substrat, car sous l'effet des forces interatomiques, la matière s'organise différemment à l'échelle locale. En étudiant la structure de la surface et ses comportements dynamiques (mise à l'équilibre, fluctuations, abrasion ou croissance, ...), on met en évidence les lois régissant la matière à cette échelle. Cette connaissance, permet de savoir comment de nouveaux édifices atomiques peuvent être construits et organisés pour obtenir les propriétés désirées ou découvrir de nouvelles possibilités d'applications qui pourront être utilisées.

Dans certains cas, l'étude des surfaces révèle l'existence d'une structuration périodique spontanée et ordonnée de la surface avec des périodes allant de 1 à 100 nm [4]. Ces surfaces auto-organisées peuvent servir de gabarit pour la croissance de nanostructures périodiques et auto-assemblées de grande densité [5-7]. Différents types de nanostructuration de surface (reconstructions des surfaces, réseau de dislocations ...) ont été explorés, et des surfaces à marches dites surfaces vicinales sont de plus en plus employées comme support pour faire croître des nanostructures ordonnées [8, 9].

Dans de nombreux domaines, plusieurs techniques d'analyse de surfaces (le palpeur classique, l'AFM, la MEB, la microscopie confocale, la microscopie interférométrique, l'ellipsométrie, ...) sont utilisées pour contrôler les matériaux aussi bien dans le domaine de la recherche que dans l'industrie. L'analyse de la morphologie est l'un des moyens de contrôle indispensable à l'échelle microscopique et parfois à l'échelle nanométrique.

Parmi toutes les techniques, nombreuses sont celles à caractère destructif, ce qui met en avant les techniques optiques qui sont sans contact et donc non-destructives. Il est souvent utile d'avoir recours à plusieurs techniques afin d'élucider les différents phénomènes de surface, sachant qu'il n'existe pas une technique unique capable de nous fournir toutes les informations sur la morphologie d'une surface.

Un grand nombre de propriétés macroscopiques des matériaux dépendent des défauts qu'ils contiennent : les défauts ponctuels, lacunes, atomes substitutionnels et interstitiels, les dislocations, les fautes d'empilements, les joints de grains et les surfaces. A l'échelle atomique, ces défauts sont caractérisés par des liaisons coupées et des liaisons distordues [10-12].

L'étude des phonons au voisinage des défauts est complexe et diffère de celle d'un guide d'ondes parfait. L'inhomogénéité modifie considérablement les propriétés de vibrations du système; elle peut donner naissance à de nouveaux états localisés au voisinage du défaut [13, 14] et elle peut les diffuser en volume.

La brisure de la symétrie de translation induite par la présence d'une surface entraîne l'apparition de nouvelles solutions mathématiques présentant un vecteur d'onde complexe dans la direction perpendiculaire à la surface. Les fonctions d'ondes sont alors évanescentes dans cette direction ce qui a pour effet direct de localiser les électrons dans les premiers plans atomiques du système. Ces états sont, de fait, appelés états de surface.

Le début de la physique des vibrations des surfaces est dû à Lord Rayleigh (1882) qui étudia la propagation des ondes en surface des milieux continus [15]. Love (1911) traita un autre type d'ondes de surface qui peuvent exister lorsque une couche d'un matériau isotrope est supportée par un substrat d'un autre matériau isotrope [16]. Stoneley étudia l'onde qui peut se propager le long de l'interface entre deux matériaux [17].

Les vibrations de surfaces constituent une signature distinctive de leurs compositions chimiques ainsi que de leurs structures et organisations. Elles nous renseignent, en effet, sur la nature des terminaisons chimiques de la surface ou des adsorbats présents car les modes normaux de vibrations constituent une empreinte caractéristique de chaque liaison où groupements chimiques particuliers y demeurent, de même, chaque molécule qui s'y trouve est adsorbée. Parce que les mouvements vibratoires des noyaux atomiques sont en partie réglés par les nuages électroniques qui les entourent, ces vibrations nous éclairent aussi indirectement sur la structure électronique des adsorbats et, par conséquent, sur les interactions existantes entre ces derniers et le substrat en discriminant par exemple les molécules physisorbées des molécules chimisorbées. Elles fournissent en outre la structure et

l'organisation de la surface, dans certaines conditions, en permettant de distinguer les sites d'adsorption ou de déterminer l'orientation des groupements vibrationnellement actifs, sur la base de quelques considérations de symétrie issues de simples observations géométriques ou des règles de sélection tirées de la théorie des groupes, ou à partir de la substitution isotopique des éléments composant la surface.

L'objectif de ce travail, est de contribuer à une meilleure compréhension de certaines propriétés physiques des matériaux hexagonaux en présence de surfaces et interfaces. Notre contribution portera en particulier sur l'étude, à l'échelle atomique, de la propagation d'ondes élastiques dans ces matériaux, ainsi que sur leurs densités d'état et leurs densités spectrales. Il s'agit de comprendre le rôle et l'influence de la géométrie et la topologie d'une surface et interface, sur les propriétés vibrationnelles globales de ces systèmes.

Ce manuscrit est divisé en six chapitres. Le chapitre I présente des généralités sur les effets de la surface, en particulier : l'adsorption, le phénomène de relaxation et la reconstruction des surfaces. Il présente ensuite un rappel sur les notations utilisées pour décrire les structures des surfaces. Ainsi, nous avons rappelé quelques techniques expérimentales utilisées pour l'étude et l'analyse des surfaces.

Le deuxième chapitre est consacré à la description de la méthode utilisée pour l'étude de la dynamique des excitations élémentaires (phonons) qui s'appuie principalement sur l'approche théorique développée par A. Khater et ses collaborateurs [18-20]. Nous avons rappelé aussi quelques méthodes disponibles dans la littérature scientifique, pour l'étude de la dynamique vibrationnelle dans les solides cristallins ordonnés ou désordonnés.

Dans le troisième chapitre, on a étudié la dynamique des systèmes parfaits de type hexagonaux à 2D. Nous avons déterminé leurs courbes de dispersion, leurs modes propageant et évanescent et, nous avons introduit également les vitesses de groupe qu'on utilisera par la suite pour normaliser les grandeurs physiques issues de la matrice de diffusion.

Le quatrième chapitre est divisé en deux parties. La première est consacrée à l'étude de l'adsorption d'une chaîne atomique sur une surface hexagonale en différentes positions, Top, Bridge et Hollow, le traitement des phonons de ces systèmes et des états vibrationnels localisés sur leurs positions, est mené dans le cadre de l'approximation harmonique [21]. Pour

chaque configuration, nous avons calculé les coefficients de transmission et de réflexion due à la diffusion de phonons dans ces systèmes sur leurs configurations. Dans la deuxième partie nous avons étudié l'effet de la substitution atomique sur la dynamique vibrationnelle. La variation de la masse de l'atome perturbateur joue un rôle important dans la diffusion d'ondes vibratoires. En effet, l'inhomogénéité induit des états d'énergies localisés dans son voisinage. Ces états dépendent de la valeur de la masse et par conséquent les spectres caractéristiques sont affectés. Ainsi, nous avons étudié la transmission et la réflexion du défaut pour différentes masses de l'atome de substitution.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude de la diffusion élastique à travers une interface qui sépare deux systèmes de structure hexagonales 2D semi-infinies. Notre approche numérique est basée sur le principe de Landaure-Büttiker qui s'appuie sur la méthode de raccordement. Nous avons déterminé les coefficients de transmission et de réflexion pour plusieurs possibilités des masses dans le cas de l'adoucissement, à l'homogénéité, jusqu'au durcissement des constantes élastiques au niveau de la zone interface. En particulier, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur de l'interface sur les propriétés vibrationnelles des systèmes hexagonaux. Une empreinte caractéristique remarquable sur les courbes de transmission et de réflexion correspond à l'apparition des pics de résonance de type Fabry-Pirot. Elles sont dues aux interférences entre multiples ondes diffusées dans la région perturbée auxquelles se superposent des résonances de type Fano issues du couplage entre un continuum et un état discret du défaut, leurs nombres dépendent de l'épaisseur de l'interface considérée.

Dans le chapitre six, nous nous intéressons à la dynamique vibrationnelle des structures hexagonales à 3D, nous avons appliqué cette étude dans le cas des nanotubes de carbone. Notre objectif est de calculer les modes propres de vibration ainsi que les courbes de dispersion suivant deux chemins différents armchair et zigzag. Nous avons terminé notre travail par une conclusion générale et quelques perspectives offertes dans ce domaine.

Références

- [1] H. Gleiter, Prog. Mater. Sci., 33, 223 (1989).
- [2] G .C. Hadjipanayis, R.W. Siegel eds. « *Nanophase Materials: Synthesis, Properties and Applications* », Kluwer, USA (1994).
- [3] A. S. Edelstein and R. C. Cammarata, « *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*», Institute of Physics Publishing, Bristol & Philadelphia (1996).
- [4] F. Leroy, Thèse de Doctorat, Grenoble, France (2004).
- [5] S. Rousset, B. Croset, V. Repain. Y. Girard, G. Prévot, V. Repain, S. Rohart, C. R. Phys VI, 33 (2005).
- [6] C. Teichert, Appl. Phys. A 76, 653 (2003).
- [7] P .L. Chen, C. T. Kuo, T.G. Tsai, B. W. Wu, C .C. Hsu, and F. M. Pan, Appl. Phys. Lett. 82, 2796 (2003).
- [8] V. Repain, J.M. Berroir, S. Rousset, J. Lecoœur, Surf. Sci. 447, L152 (2000).
- [9] H. Lichtenberger, M. Mühlberger, F. Schäffler, Appl. Phys. Lett. 86 (2005).
- [10] L. E. Koutsokeras, G. Abadias, P. Patsalas, J. Appl. Phys. 110, 043535 (2011).
- [11] C. Jeong, S. Datta and M. Lundstrom, J. Appl. Phys. 111, 093708 (2012).
- [12] A. Boulle, O. Masson, R. Guinebretiere and A. Dauger, Thin Solid Films 450, 66 (2004).
- [13] L. Niu, D. J. Gaspar and S. J. Sibener, Science 268, 847 (1995).
- [14] S. S. Mahajan, M. D. Bambole, S. P. Gokhale and A. B. Gaikwad, Prama J. Phys. 74, 447 (2010).
- [15] L. Rayleigh, Proc. Lond. Math. Soc. 17, 4 (1887).
- [16] A. E. H. Love, in *Some Problems of Geodynamics*, London, Cambridge University Press (1911).
- [17] R. Stoneley, Proc. Roy. Soc. A., 106, 421 (1927).
- [18] A. Felly, F. Gagel, K. Maschke, A. Virlovet and A. Khater, Phys. Rev. B 55, 1707 (1997).
- [19] M. Belhadi, O. Rafil , R. Tigrine, A. Khater, J. Hardy and K. Mascke, Eur. Phys. J. B15, 435-443 (2000).
- [20] A. Virlovet, A. Khater, O. Rafil and K. Maschke, Phys., Rev., B59, 4933 (1999).
- [21] A. A. Maradudin, E. W. Montroll and G. H. Weiss, *Theory of lattice dynamics in the harmonic Approximation*, Solid State Physics, Suppl.3 (Academic press NewYork,1971).

Chapitre I

Propriétés générales des surfaces

Introduction

Tous les solides ont une composition chimique superficielle qui est influencée par leurs interactions avec l'environnement et les méthodes de leur préparation. La présence d'une surface modifie les propriétés physiques et chimiques du matériau. Beaucoup d'applications pratiques des matériaux dépendent de l'état de leurs surfaces et de leurs différentes propriétés. Signalons que les propriétés physiques d'une surface sont sensibles à la structure atomique et à l'existence de défauts tels que : les marches, les adatoms, les adlacunes ou impuretés et tous les autres types de défauts.

Les propriétés d'une surface dépendent de sa structure et de sa composition chimique. Elle peut dépendre aussi de l'orientation des sites atomiques et de la température pendant la croissance ainsi que des proportions atomiques mélangées dans le cas des alliages. L'étude de la morphologie des surfaces permet de mettre en évidence l'existence de phénomènes aussi importants que la reconstruction, l'épitaxie ou les réactions catalytiques, ou encore de comprendre la forme d'équilibre des cristaux. En effet, l'étude des surfaces est d'un grand intérêt tant du point de vue fondamental que celui des applications.

Une surface peut se définir comme une région s'étendant sur une épaisseur allant sur quelques plans atomiques. Dans cette région, le matériau réalise la transition entre son volume intérieur et le milieu environnant. La surface d'un corps correspond à une discontinuité dans l'arrangement périodique des atomes de ce dernier. En surface, le nombre des plus proches voisins d'un atome est plus faible qu'en volume. Les atomes de la surface vont avoir tendance à échanger de liaisons nouvelles avec les plus proches voisins, soit en surface, soit dans le volume sous jacent, soit avec des atomes, des molécules ou même des espèces ionisées du milieu environnant [1]. Il en résulte une grande réactivité des atomes de surface qui va dépendre de son orientation.

Dans ce chapitre, nous avons regroupé quelques notions de base utiles pour l'étude et l'analyse des surfaces.

I.1. Description microscopique d'une surface

A l'échelle atomique, une surface représente un environnement très asymétrique où les atomes ont une coordination et une structure électronique modifiée par rapport aux atomes du volume. Il en résulte que la structure de la surface peut être radicalement différente d'une simple terminaison du cristal, celui-ci peut être vu, en première approximation, comme un empilement compact et régulier d'atomes. Il existe au sein du cristal des plans de haute symétrie (ils sont définis en cristallographie par des faibles indices de Miller comme par exemple les surfaces (001), (110) et (111)) où la densité des atomes est la plus élevée. Ces plans atomiques denses apparaissent naturellement lorsque le cristal est taillé. Ce sont aussi des plans naturels de croissance des cristaux et ils forment des facettes caractéristiques observables à l'échelle macroscopique.

I.2 Réseau de Bravais bidimensionnel

Comme tout plan cristallographique une surface est un objet périodique bidimensionnel et par conséquent son réseau de Bravais est l'un des cinq réseaux de Bravais possibles à deux dimensions [2] : le réseau carré, rectangulaire, hexagonal, rectangulaire centré et oblique, représentés sur la figure (1.1). Ces réseaux peuvent être décrits par un choix de deux vecteurs \vec{a} et \vec{b} non colinéaires qui sont caractérisés en particulier par leur longueur a et b et par l'angle φ entre leurs directions.

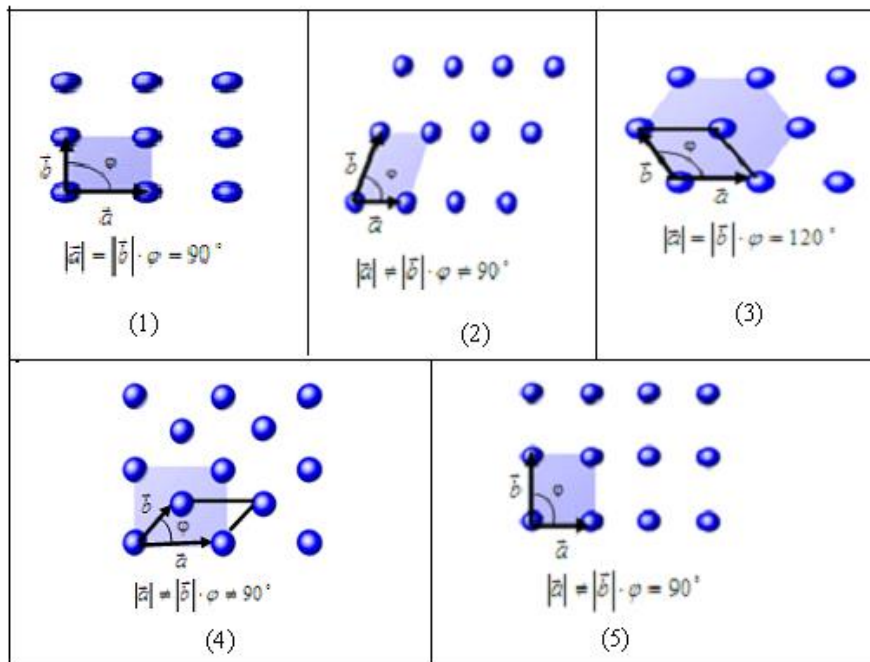


Figure 1.1 : Les cinq réseaux de Bravais.

À l'heure actuelle, plusieurs travaux [3-6] théoriques relatifs à la dynamique vibrationnelle sont basés beaucoup plus sur les systèmes cubiques, mais les systèmes hexagonaux restent encore aujourd'hui peu étudiés. Ce qui nous a motivé à traiter ce type de sujet.

I.3 Les effets de la surface

Ce sont les phénomènes physiques et chimiques dûs à la présence de la surface. Ces effets sont essentiellement de deux sortes :

a)- Les effets qui font intervenir uniquement la discontinuité du matériau à la surface. Cette discontinuité entraîne une perturbation des interactions entre atomes qui impliquent une modification de la fonction d'onde des niveaux énergétiques électroniques permis. Il apparaît des niveaux d'énergie qui n'existent pas en volume et qui sont localisés au voisinage de la surface. Des effets de ce type peuvent être également liés à des défauts géométriques qui apparaissent lors de la préparation du matériau ou de sa surface (par exemple : des dislocations entraînant la rupture de liaisons entre atomes du solide, dans le volume). Ces défauts produisent le plus souvent des pièges à porteur de charge. Les marches atomiques dans les surfaces vicinales peuvent, aussi, induire des propriétés électriques qui leur sont spécifiques.

b)- Les effets dus à l'interaction du solide et de son milieu environnant : phénomène d'adsorption, en effet, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les particules passant à proximité. Quand une particule gazeuse s'approche de la surface, elle est soumise à des forces d'interactions attractives et/ou répulsives qui, selon leur nature, vont conduire à l'adsorption ou non de cette particule sur la surface. On parle d'adsorption lorsque la durée de l'interaction entre la particule et la surface devient non négligeable ($> 10^{-7}$ s). Dans ce cas, la particule aura perdu toute mémoire de son état initial (énergie cinétique, angle d'incidence) lorsqu'elle quittera la surface (désorption). Parmi les phénomènes d'adsorption, il convient de distinguer l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption) :

i)- Dans la physisorption (ou adsorption physique), l'attraction est assurée par les forces d'interaction entre les nuages électroniques de la particule et des atomes de la surface. Ces forces à longue distance, de type Van der Waals, sont très peu énergétiques ($< 0,3$ eV) et vont conduire à une faible liaison de la particule. Le processus est aisément réversible et la désorption est facilitée par l'agitation thermique liée à une température de gaz élevée. La barrière de diffusion étant faible, la particule

peut également migrer sur la surface du solide en passant d'un puits de potentiel de physisorption à un puits de potentiel adjacent.

ii)- Dans la chimisorption (ou adsorption chimique), les particules sont liées à la surface par une liaison chimique (généralement covalente, dans laquelle les orbitales électroniques de la particule et des atomes de la surface sont partagées par certains électrons), il y a formation d'une liaison chimique [7]. L'énergie mise en jeu est beaucoup plus grande (typiquement 10 fois supérieure à l'énergie de physisorption), conférant à la chimisorption un caractère irréversible. La chimisorption est généralement liée à des défauts locaux de la structure atomique du solide, le nombre de sites de chimisorption est beaucoup plus faible que le nombre de sites de physisorption.

I.4. Energie de surface

L'énergie de surface est la grandeur la plus importante qui est utilisée dans la thermodynamique des surfaces. Un matériau, quelconque, est composé d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques ou physiques [8]. Lorsque l'on s'approche de l'interface d'un matériau, les atomes les plus proches de l'interface ne possèdent pas le même environnement que ceux du volume, ces atomes de surface (ou d'interface) possèdent alors un excédent d'énergie. Cette énergie est appelée énergie de surface.

Afin de créer une surface ou une interface, il faut fournir un travail qui s'exprime de la façon suivante [9].

$$\delta W = \gamma dA \quad (1)$$

Où W est le travail à fournir pour augmenter la surface A d'une valeur infinitésimale dA et où γ est la tension superficielle. Celle ci représente l'énergie nécessaire pour augmenter la surface d'une unité.

D'un point de vue thermodynamique, γ est définie comme étant l'augmentation d'énergie libre de Helmholtz F en fonction de l'augmentation dA de la surface A (équation 2) [9].

$$\gamma = \left[\frac{\partial F}{\partial A} \right]_{T,V,n} \quad (2)$$

Ce calcul s'effectue à température T , volume total V et nombre de molécules n constant.

I.5. Relaxation et reconstruction

L'arrangement géométrique des atomes à la surface d'un solide cristallin est, en général, différent de ce qu'il est en volume. Cela peut être expliqué, qualitativement, par la nécessité de minimiser l'excès d'énergie superficielle produite par la coupure de liaisons, lors de la création de la surface. Il en résulte que la structure géométrique de la surface peut être radicalement différente d'une simple terminaison du cristal. Ce réarrangement peut être d'une importance minimale et se manifester par un léger déplacement des atomes perpendiculairement à la surface. Cette relaxation de surface est soit positive, augmentation de la distance, soit négative, diminution de la distance, selon le matériau et le type de face du cristal (orientation). On rencontre aussi de nombreux cas où le réarrangement est très important. Il produit non seulement un déplacement des atomes perpendiculairement à la surface, mais aussi dans la direction parallèle à celle-ci : on dit alors que la surface est reconstruite. Cette reconstruction produit une structure totalement différente de celle d'un plan du volume [10]. Il faut alors spécifier de combien la maille de surface est multipliée dans chacune des deux directions et éventuellement de quel angle elle est tournée par rapport à la maille de volume : dans la notation de Wood [11] voir figure (1.2).

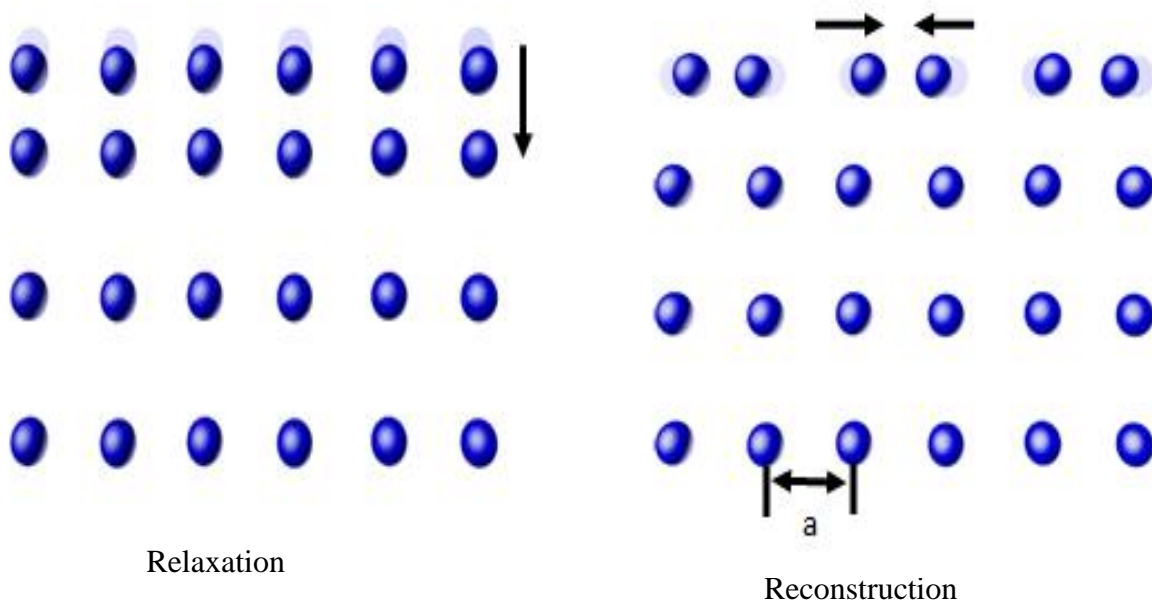


Figure 1.2 : Phénomène de relaxation et de reconstruction [11].

I.6. Notation utilisée pour les structures de surfaces

L'étude géométrique du diagramme de diffraction permet de déterminer la symétrie de la surface réelle reconstruite qu'elle soit d'origine intrinsèque ou extrinsèque (adsorbat). Généralement, les clichés de diffraction obtenus présentent des taches supplémentaires représentatives du réseau réciproque des surstructures formées. La caractérisation structurale de celles-ci passe par l'identification de deux vecteurs de base générateurs du nouveau réseau et par leur transposition dans le réseau direct. Pour cela, une méthode simple utilisée en sciences des surfaces consiste à trouver une relation entre les vecteurs fondamentaux de la surstructure et ceux de la surface non reconstruite. Deux notations équivalentes sont utilisées.

I.6.1 Notation matricielle

Une structure atomique bidimensionnelle, caractéristique d'une surface parfaite, est représentée par deux vecteurs de base qui traduisent la périodicité atomique par translation, ainsi que le motif atomique répété. La structure de surface sera donc repérée par cette base et ce motif.

Étant donné que sous cette surface se trouve le cristal qui possède une structure connue, la structure de surface est repérée par rapport au réseau de surface obtenue en créant la surface à partir du volume, sans réarrangement.

La surface non reconstruite a pour base (\vec{a}, \vec{b}) . La surface reconstruite va être caractérisée par une nouvelle base (\vec{a}_s, \vec{b}_s) . On la repère par rapport à la base (\vec{a}, \vec{b}) par la relation qui existe entre les deux jeux de vecteurs :

$$\begin{aligned}\vec{a}_s &= m_{11}\vec{a} + m_{12}\vec{b} \\ \vec{b}_s &= m_{21}\vec{a} + m_{22}\vec{b}\end{aligned}\tag{1. 1}$$

Soit en notation matricielle :

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_s \\ \vec{b}_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix} = M_{ij} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix}\tag{1. 2}$$

Des relations équivalentes existent dans l'espace réciproque associé et nous pouvons écrire :

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_s^* \\ \vec{b}_s^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11}^* & m_{12}^* \\ m_{21}^* & m_{22}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}^* \\ \vec{b}^* \end{pmatrix} = M_{ij}^* \begin{pmatrix} \vec{a}^* \\ \vec{b}^* \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

Les relations univoques entre espace réel et espace réciproque conduisent à l'établissement d'un lien direct entre matrice réelle M_{ij} et réciproque M_{ij}^* . Ce lien donné par l'équation suivante, permet de déterminer la symétrie de la surface réelle reconstruite par étude géométrique du diagramme de diffraction observé.

$$\begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} = \frac{1}{\det M^*} \begin{pmatrix} m_{22}^* & -m_{21}^* \\ -m_{12}^* & m_{11}^* \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

$$\det M^* = m_{11}^* m_{22}^* - m_{12}^* m_{21}^*$$

Ainsi, la surstructure est notée sous la forme :

$$S(hkl) - \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} - A \quad (1.5)$$

Où (hkl) est l'orientation cristallographique du substrat avec S son symbole chimique, A le symbole chimique de la surstructure. Dans le cas où tous les éléments de la matrice M_{ij} ($i, j = 1, 2$) sont des entiers, la surstructure est commensurable, dans le cas contraire elle est incommensurable. Pour la notation matricielle, on peut citer la notation proposée par Park et Madden [12] et celle de Somorjai [13] dans le cas des surfaces vicinales.

Souvent (pour les faces de haute symétrie) les vecteurs de base de la reconstruction de surface sont colinéaires aux vecteurs (\vec{a}, \vec{b}) de sorte que la matrice précédente est diagonale. La notation matricielle est alors excessive et on note plus volontiers que la structure de surface est une structure $(m_{11} \times m_{22})$ du réseau de surface (\vec{a}, \vec{b}) sans reconstruction. Donnons quelques exemples simples comme la reconstruction sur un réseau carré indiquée sur la figure (1.3) :

On a donc la matrice diagonale suivante, qui correspond à l'écriture simplifiée

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_s \\ \vec{b}_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix}$$

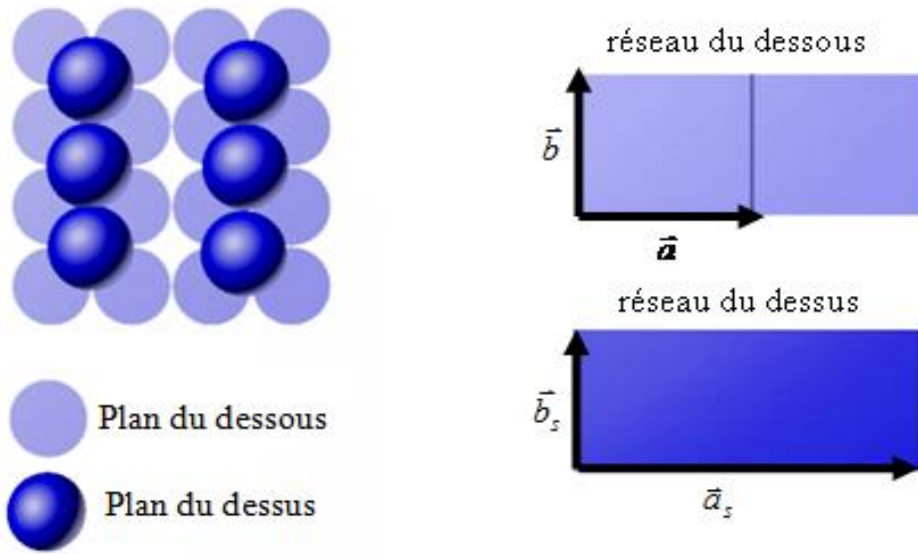


Figure 1.3 : Reconstruction de surface 2×1 d'un réseau carré.

I.6.2 Notation de Wood

Cette notation est la plus utilisée pour nommer les structures de surface, elle a été proposée par Wood [14]. Elle n'est applicable que si l'angle entre les vecteurs fondamentaux de la maille du substrat est le même que celui formé par les vecteurs de la surstructure. Dans ces conditions la structure de surface sera notée :

$$S(hkl) - i \left(\begin{pmatrix} \vec{a}_s \\ \vec{a} \end{pmatrix} \right) \times \left(\begin{pmatrix} \vec{b}_s \\ \vec{b} \end{pmatrix} \right) R(\alpha) - A \quad (1.6)$$

Le i correspond à la nature de la maille élémentaire (p pour une maille primitive est parfois omis [15], c pour une maille centrée).

La quantité $\left(\begin{pmatrix} \vec{a}_s \\ \vec{a} \end{pmatrix} \right) \times \left(\begin{pmatrix} \vec{b}_s \\ \vec{b} \end{pmatrix} \right)$ représente le rapport des grandeurs des vecteurs fondamentaux de la maille de surstructure sur ceux de la surface non reconstruite. $R(\alpha)$ est la rotation de la maille élémentaire de la surstructure par rapport à celle de la surface.

L'avantage de la notation de Wood est la simplicité ; malheureusement, cette dernière ne permet pas de représenter toutes les surstructures, en particulier s'il n'y a pas conservation des angles.

Il existe également des cas particuliers de structures où on peut garder la notation $n \times m$ alors que les m_{12} et m_{21} ne sont pas nuls. Ce sont les cas où le réseau reconstruit est bien homothétique du réseau non reconstruit, mais il est tourné par rapport au réseau non reconstruit. Un bon exemple est donné par la reconstruction de la figure (1.4) :

Avec les notations du dessin on a :

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_s \\ \vec{b}_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix}$$

Mais on peut noter cette structure de façon plus simple en remarquant que :

$$\|\vec{a}_s\| = \|\vec{b}_s\| = \sqrt{3}a$$

Et que la base (\vec{a}_s, \vec{b}_s) est tournée de 30° par rapport à la base initiale. On note alors cette structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$

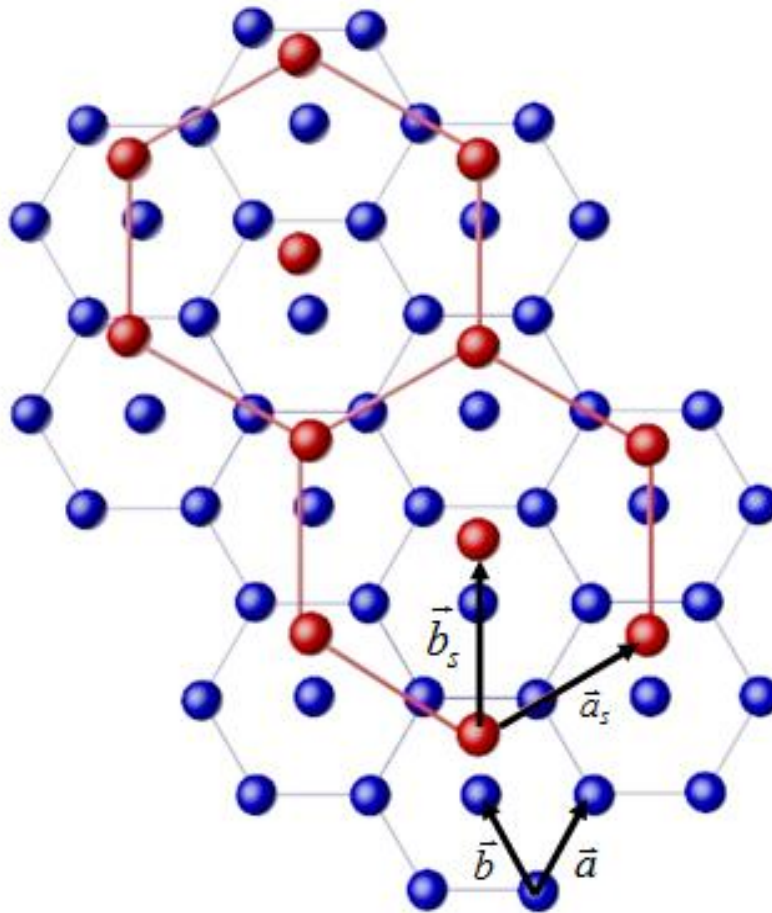


Figure 1.4 : Reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ d'un réseau hexagonal.

I.7 Surfaces dans les cristaux

La surface d'un cristal peut être considérée comme un défaut car elle rompt la périodicité du cristal parfait, ce qui a plusieurs conséquences :

- la structure cristallographique bidimensionnelle d'une surface atomiquement plane n'est pas nécessairement la même que celle du plan correspondant dans le cristal volumique,
- la densité électronique varie très fortement au voisinage de la surface.
- l'environnement d'un atome de surface est très différent de celui d'un atome de volume, ce qui influence l'énergie de liaison, le magnétisme de surface, l'adsorption d'atomes étrangers, ...
- les surfaces et interfaces, rompant la périodicité cristalline, diffusent les électrons et peuvent contribuer à la résistivité résiduelle
- une surface peut être recouverte d'un film monoatomique d'atomes d'espèces différentes de la matrice, soit par dépôt, soit par ségrégation d'atomes du volume vers la surface.

L'étude des surfaces est importante dans plusieurs domaines, citons :

1. Les milieux divisés ou dispersés :

Dans ces milieux, la surface mise en jeu est importante relativement au volume de l'objet : les suspensions colloïdales, les milieux poreux, les émulsions, poudres, mousses, . . .

Les produits industriels concernés sont divers et variés : encres, peintures, agro-alimentaire, cosmétiques, béton, boues, nuages, aérosols. . .

2. L'électronique

L'électronique fait intervenir des surfaces à l'intérieur des composants, en particulier au niveau des jonctions. La miniaturisation pose également des problèmes de surfaces, l'importance de celles-ci augmentant quand la taille des objets diminue. En général, les problèmes majeurs apparaissent dans la recherche de surfaces solides très propres.

3. La catalyse

Les surfaces peuvent, bien entendu, combler les rêves des chimistes. En phase solide, c'est une voie de recherche très en vogue depuis longtemps. Elle est utilisée dans l'industrie, par exemple, dans la fabrication des pots d'échappement catalytiques.

4. Les matériaux

De plus en plus, au lieu d'inventer de nouveaux matériaux, on préfère réaliser des traitements de surface sur des matériaux bien connus. Ceci pose, bien entendu, des problèmes d'adhésion et de couches minces.

I.8 Propriétés spécifiques des surfaces

Les observations, à l'échelle nanométrique, des surfaces ont depuis longtemps dépassé le cadre de la mesure de la topographie. Les propriétés électroniques et magnétiques sont couramment observées. Les développements portent sur les mesures à l'échelle nanométrique des propriétés thermiques et élastiques des surfaces, sur l'amélioration de la résolution des propriétés chimiques et structurales, sur l'augmentation de la sensibilité pour des mesures de forces, et sur des études de propriétés spécifiques, comme par exemple des modes de plasmons de surface. Plusieurs techniques apparues récemment et développées afin d'étudier ces surfaces [1].

I.9 Techniques de caractérisations structurales

L'étude des surfaces s'est fortement développée depuis les années 60 [16]. Des nouvelles techniques sont continuellement développées dans le but d'étudier des aspects plus complexes des propriétés des surfaces propres ou avec adsorbat. Parmi ces techniques on peut citer les techniques d'observation et les techniques d'analyse.

I.9.1 Les techniques d'observation

I.9.1.1 La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) [17-21] est une technique traditionnellement utilisée dans l'analyse des surfaces. Elle permet d'analyser la morphologie de la surface et la composition chimique de la plupart des matériaux solides. Cette technique a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de microns) et donne des vues qualitatives des surfaces d'une grande utilité. En revanche, la mesure absolue des

dimensions dans le sens de la hauteur nécessite l'analyse d'une section de l'échantillon [223-24]. En se limitant à l'aspect formation des images, on peut citer quelques exemples d'applications : la texture microscopique de matériaux, l'étude de l'état de surface de matériaux, l'étude de la corrosion et des réactions de surface de matériaux, l'étude et le contrôle de microcircuits électroniques, etc.

I.9.1.2 Microscopie électronique en transmission MET ou TEM

La microscopie électronique en transmission (TEM) permet une analyse morphologique, structurale et chimique d'échantillons solides à l'échelle atomique [25-27]. Cette technique repose sur l'interaction des électrons avec la matière et la détection des électrons ayant traversé l'échantillon. Les échantillons étudiés doivent donc être préalablement amincis afin d'être transparents aux électrons. Une multitude d'informations peuvent être obtenues par TEM comme l'épaisseur des couches dans des empilements complexes, la morphologie des matériaux en coupe, leur structure (amorphe ou organisée), la nature des défauts cristallins, l'orientation cristalline, la taille des grains pour les échantillons polycristallins. Le TEM couplé à une analyse chimique permet d'accéder à la nature des couches et interfaces ou à la distribution d'un élément dans une couche [28,29].

I.9.1.3 Les microscopies à champ proche (STM et AFM)

Les microscopies à sonde locale ont connu un développement considérable depuis une dizaine d'année, suite à l'invention de la microscopie à effet tunnel (Binnig, 1982 – Prix Nobel en 1986) [30, 31] suivie par celle de la microscopie à force atomique (Binnig, 1986) [32]. Le principe de ces microscopies est toujours le même, il consiste à explorer une surface à l'aide d'une sonde (pointe) placée à proximité immédiate et à mesurer l'intensité de différentes interactions qui apparaissent entre la sonde et la surface de l'objet.

I.9.2 Les techniques d'analyse

I.9.2.1 Diffraction d'électrons de basse et haute énergie LEED et RHEED

La diffraction d'électrons lents (LEED : Low Energy Electron Diffraction) est une technique qui permet d'étudier la structure et la symétrie des surfaces [33, 34].

Cette technique repose sur la nature ondulatoire des électrons et sur la forte interaction de ceux-ci avec la matière. L'analyse de surface peut être obtenue en utilisant des électrons de

faible énergie cinétique ($50 \text{ eV} < E < 100 \text{ eV}$) [35] qui ont un libre parcours moyen ou distance moyenne parcourue entre deux diffusions inélastiques inférieure à 1 nanomètre.

On peut également utiliser des électrons très énergétiques ($E > 1 \text{ keV}$), c'est le cas de la méthode RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction). Compte tenu de la valeur plus élevée du libre parcours moyen, il est alors nécessaire de travailler en incidence rasante pour avoir uniquement accès à la structure des premiers plans atomiques de surface. Notons que la diffraction RHEED est devenue un outil indispensable pour suivre l'évolution de la croissance de films minces aussi bien dans la recherche que dans l'industrie [36-40].

I.9.2.2 La spectroscopie de photoélectrons X (SPX)

La spectroscopie de photoélectrons X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy* -XPS- ou encore *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* -ESCA-) permet de déterminer la composition chimique de la surface d'un matériau sur une profondeur variant de 3 nm à 10 nm. Tous les éléments sont détectables, excepté l'hydrogène et l'hélium. Les informations obtenues sont : la composition chimique élémentaire (avec un seuil de détection de l'ordre de 0.3 % atomique) et la nature des formes chimiques des éléments présents sur la profondeur analysée. Cette analyse, non destructive, se déroule sous ultravide [41, 42].

I.9.2.3 La spectroscopie d'électrons Auger S.E.A

La spectroscopie d'électrons Auger (AES) est une technique non destructive d'analyse élémentaire de la surface d'un échantillon (profondeur allant jusqu'à $\sim 3 \text{ nm}$) [43, 44]. Elle est basée sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons Auger, émis par un échantillon soumis à un bombardement d'électrons primaires d'énergie de quelques KeV.

La spectroscopie d'électrons Auger permet l'identification des éléments présents en surface et renseigne sur la composition élémentaire de la surface de l'échantillon ; elle peut également apporter une information partielle sur les liaisons chimiques. Par rapport à la spectroscopie de photoélectrons X, l'AES se caractérise par une résolution latérale bien meilleure ($\approx 10 \text{ nm}$).

I.9.2.4 Spectrométrie photoélectronique UV

La spectrométrie photo-électronique UV implique la mesure des spectres de photoélectrons induits par des photons ultraviolets (UV). Elle est utilisée pour étudier les niveaux d'énergie de la couche de valence et les liaisons chimiques, surtout le caractère liant des orbitales moléculaires.

Cette méthode a été développée originellement pour des molécules en phase gazeuse en 1962 par David W. Turner, les autres pionniers sont David C. Frost, J.H.D. Eland et K. Kimura [45]. Plus tard, Richard Smalley [46] modifia la technique et utilisa un laser UV pour exciter l'échantillon, afin de mesurer l'énergie de liaison d'électrons de clusters moléculaires gazeux.

Références

- [1] S. Andrieu et P. Müller, *Les surfaces solides : concepts et méthodes*, EDP Sciences, CNRS Éditions, Paris (2005).
- [2] M. C. Desjonquères and D. Spanjaard. *Concepts in Surface Physics*. Springer-Verlag, New York, 24 (1993).
- [3] A. Khater, B. Bourahla and R. Tigrine. *J. Phys. Conference Series* 92, 12032 - 12037 (2007).
- [4] A. Khater, R. Tigrine and B. Bourahla. *Physica Status Solidi (b)* 246, No. 7, 1614 (2009).
- [5] B. Bourahla, O. Nafa, A. Khater and R. Tigrine. *Physica E* 43, 1213-1218 (2011).
- [6] B. Bourahla, O. Nafa, A. Khater and R. Tigrine. *Technische Mechanik*, 32, 2-5, 113-117 (2012).
- [7] L. Robert, " *adsorption*", *Techniques de l'ingénieur*, vol. J 2-1, (1996).
- [8] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surfaces force*; Academic Press, (1985).
- [9] P.G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, *Goutte, bulles, perles et ondes* ; Belin: Paris, (2002).
- [10] K. Müller, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 90, 184–190 (1986).
- [11] E. A. Wood, *J. Appl. Phys.* 35 1306 (1964).
- [12] B. S. Mun, C. Lee, V. Stamenkovic, N. M. Markovic and P. N. Ross, *Phys. Rev.B.* 71, 115420 (2005).
- [13] M. A. Van Hove and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* 92, 489-518 (1980).
- [14] P. R. Watson, M. A. v. Hove, K. Hermann, *National Institute of Standards and Technology Database* 42, (2001).
- [15] J. Tang, M. Petri, L.A. Kibler and D.M. Kolb, *Electrochimica Acta.* 51, 125 (2005).
- [16] B. C. Duke : the first Thirty years, *Surf. Sci.* 299/300 (1994).
- [17] A. Cornet and J.P. Deville, *Physique et Ingénierie des Surfaces*, Edition EDP Sciences, (1998).
- [18] J.P. Eberhart, *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*, Edition Dunod, Paris, (1997).
- [19] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surfaces des Matériaux*, *Traité des Matériaux*, N°12, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (1993).
- [20] J.L. Martin et A. George, *Caractérisation Expérimentale des Matériaux II –Analyse par Rayons X, Electrons et Neutrons*, *Traité des Matériaux*, N°3, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (1998).
- [21] J. P. Péré, *La Microscopie – Techniques d'Etude en Biologie*, Collection 128, Edition Nathan, Paris, (1994).
- [22] M. Z. Von Ardenne. *Tech. Phys*, 19, 407-416 (1938).
- [23] C. W. Oatley, W. C. Nixon and R. F. W. Pease. *Adv. Electronics Electron Phys* 21, 181-247 (1965).
- [24] K. C. A. Smith and C.W. Oatley, *Brit. J. Appl. Phys.* 6, 391-399 (1955).
- [25] J.M. Cowley. *Electron Diffraction Techniques*. Oxford University Press, New York, (1992).
- [26] D. B. Willimas and C.B. Carter. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Plenum Press, New York and London, (1996).
- [27] D. McMullan, *Scanning* Vol. 17, 175-185 (1995).
- [28] E. Z. Ruska. *Phys*, 83, 492-497 (1933).
- [29] M. Z. Knoll. *Tech. Phys*, 16, 467-475 (1935).
- [30] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982).
- [31] *Scanning Tunneling Microscopy II*, ed. R. Wiesendanger et H. J. Guntherodt, Springer Series in Surf. Sci. 28 (1992).
- [32] G. Binnig, C. F. Quate and C. Gerber, Atomic force microscope, *Phys. Rev. Lett.* 56, 933 (1986).
- [33] L. J. Clarke, *Surface Crystallography: An Introduction to Low Energy Electron Diffraction*, John Wiley, New York, p329, (1985).
- [34] C. Davisson and L. M. Germer, *The Physical Review*, Vol. 30, No.6, 705-740 (1927).
- [35] E. Bauer, *Techniques for the direct observations of structure and imperfections*, Ed. R.F. Bunshah, Vol. II, Part. 2, page 502 (Wiley- Interscience, New York, 1969).
- [36] Y. Lee, J. Y. Juang, J. H. Ou, Y. F. Chen, K. H. Wu, T. M. Uen, and Y. S. Gou, *Physica B* 284-288, 2099 (2000).
- [37] K. Inumaru, T. Ohara, S. Yamanaka, *Appl. Surf. Sci.* 158, 375 (2000).

- [38] E. Bauer, Techniques for the direct observations of structure and imperfections, Ed. R.F. Bunshah, Vol. II, Part. 2, 502 (Wiley- Interscience, New York, 1969).
- [39] G. A. Samorjai, Treatise on solid state chemistry, Ed. N.B. Hannay , Vol. 6A, 1 (Plenum, New York, 1976).
- [40] D.P. Woodruff and T. A. Delchar, Modern techniques of surface science, Cambridge University Press (1988).
- [41] C. Nordling, S. Evelyn and S. Kai. Phys Rev, Vol. 105, 1676 (1957).
- [42] D. W. Turner, The Journal of Chemical Physics, vol. 37, 3007 (1962).
- [43] A. Cornet et J.-P. Deville, *Physique et Ingénierie des Surfaces*, (EDP Sciences Les Ulis, 218 (1998).
- [44] P. Auger, J. Physique Rad. 6, 205 (1925).
- [45] D. W. Turner and M.L. Al-Joboury, J. Chem. Phys. 37, 3007 (1962).
- [46] R. Smalley, Phys. Rev. Lett. 64, 1785 (1990).

Chapitre II

Dynamique vibrationnelle d'un solide cristallin

Introduction

L'étude de la variation de l'énergie totale d'un matériau autour de sa position d'équilibre permet d'avoir accès à un très grand nombre de ses propriétés physiques, telles que ses propriétés élastiques, mais aussi vibrationnelles. Or, les propriétés vibrationnelles d'un solide ont un grand impact sur ses caractéristiques physiques, comme par exemple la dépendance en température de la chaleur spécifique ou les effets de la dilatation thermique [1].

Le cristal est le siège d'ondes élastiques qui décrivent les déplacements des atomes par rapport à leurs positions d'équilibre et du temps. L'énergie de ces ondes élastiques est quantifiée et leur mode propre correspondant à une valeur possible de l'énergie est appelée phonon [2]. Par analogie avec le photon pour les ondes électromagnétiques. Les ondes élastiques sont formées de phonons, qu'elles soient créées par des impulsions extérieures ou simplement par l'agitation thermique. Le phonon est une quasi particule caractérisée par un vecteur d'onde et une pulsation. On décrit alors les modes de vibration à partir du concept de phonons. Dès le début du XXe siècle, les chercheurs Born et Von Karman [3] entreprirent des travaux pour décrire les vibrations atomiques à partir de deux éléments : la structure cristallographique du matériau et les potentiels ou forces entre atomes. C'est ainsi que s'est développé ce que l'on appelle désormais la théorie dynamique des cristaux [4].

La théorie de la dynamique des réseaux cristallins dans le cadre de l'approximation harmonique repose désormais sur une fondation solide, grâce au travail de Born et de ses collaborateurs, et elle a été formalisée par Maradudin, Montroll et Weiss dans un livre synthétique [5, 6]. L'intérêt de la communauté scientifique s'est accru jusqu'aux années 1990 autour de la physique des réseaux cristallins, comme en atteste l'abondance de travaux pointus, théoriques et expérimentaux, sur les spectres de vibrations cristallines, la théorie des phonons, le transport thermique, etc.

Dans ce chapitre, nous décrivons les concepts de base de la dynamique vibrationnelle dans les solides cristallins infinis, puis nous exposons les différentes méthodes, qui sont développées ces dernières années pour calculer les modes vibrationnels d'une surface désordonnée. En outre, la fin du chapitre est consacrée pour décrire le principe de la méthode

de raccordement qui permettra l'étude de la diffusion et les densités d'états dans les systèmes de basse dimensionnalité.

II.1 Dynamique vibrationnelle des systèmes ordonnés

Un solide cristallin provient de la répétition périodique de la maille élémentaire et la configuration réelle de ces atomes est approximée par un modèle dit rigide. Or, dans le cas réel, les atomes ne sont pas fixes, mais vibrent autour de leurs positions d'équilibre. Les atomes étant liés entre eux, leurs vibrations sont couplées à celles de leurs voisins.

Dans un cristal idéal, les atomes sont arrangés en un réseau défini par trois vecteurs de translation fondamentaux \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . La position d'équilibre $\vec{X}(n)$ de la cellule élémentaire s'écrit alors :

$$\vec{X}(n) = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad (2.1)$$

Ici $n = (n_1, n_2, n_3)$, où n_1, n_2 et n_3 sont des entiers naturels,

Sous l'action des fluctuations thermiques, les atomes ne restent pas sur une position fixe, nous désignerons par $\vec{u}(l, t)$, les déplacements induits par l'agitation thermique de l'atome l à sa position d'équilibre, t décrivant sa dépendance en temps.

Dans le cadre de l'approximation harmonique [6-9] associée au modèle des forces centrales, l'équation du mouvement de l'atome l est donnée par la relation suivante :

$$m(l) \frac{d^2 u_\alpha(l, t)}{dt^2} = \sum_{l' \neq l} \sum_{\beta} \left(\frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} \right) K(l, l') [u_\beta(l', t) - u_\beta(l, t)] \quad (2.2)$$

α et β représentent les directions cartésiennes, $m(l)$ la masse de l'atome l , et $u_\alpha(l, t)$ l'amplitude de sa vibration suivant la direction α . Les quantités r_α et r_β sont respectivement les composantes cartésiennes suivant α et β du vecteur $\vec{r}(l, l')$ joignant la position d'équilibre de l'atome l à l'atome l' . De même r est le module du vecteur $\vec{r}(l, l')$, et $K(l, l')$ la constante de force entre les atomes des sites l et l' .

L'excitation d'un mode propre de fréquence angulaire ω au sein du solide cristallin donne des oscillations régulières qui peuvent être décrites par une équation ayant la forme suivante :

$$u_\alpha(l,t) = u_\alpha(l,\omega) \exp^{i\omega t} \quad (2.3)$$

Où le terme $u_\alpha(l,\omega)$ désigne l'amplitude de vibration d'un atome localisé au site l suivant la direction cartésienne α .

On injecte l'équation (2.3) dans (2.2), on obtient l'équation de mouvement suivante :

$$\omega^2 m(l) u_\alpha(l,\omega) = \sum_{l' \neq l} \sum_{\beta} \left(\frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} \right) K(l,l') [u_\beta(l',\omega) - u_\beta(l,\omega)] \quad (2.4)$$

En écrivant cette équation pour les N atomes contenant dans la cellule considérée et selon les trois directions cartésiennes, on se retrouve avec un système à $3N$ équations de mouvements.

Le solide illimité qui est composé d'une répétition périodique dans l'espace de blocs de N atomes, présente l'avantage de la symétrie de translation, qui, avec les conditions aux limites périodiques permet de réduire le champ des déplacements atomique. En effet, du fait de la périodicité spatiale du réseau cristallin, deux atomes l et l' occupant deux sites équivalents du réseau effectuent à une phase près les mêmes mouvements vibrationnels (théorème de Bloch). Par conséquent, leurs amplitudes de vibration vérifient à chaque instant la relation suivante :

$$\bar{u}(l',\omega) = \bar{u}(l,\omega) \exp^{i\vec{q} \cdot \vec{r}(l,l')} \quad (2.5)$$

Où \vec{q} étant un vecteur d'onde du réseau réciproque du cristal et $\vec{r}(l,l')$ le vecteur joignant la position d'équilibre de l'atome au site l à celle de l'atome au site l' .

La relation précédente permet de réduire le système d'équations (2.4) à un système de $3N$ équations homogènes à $3N$ inconnues que l'on peut récrire sous la forme matricielle suivante :

$$[\omega^2 I - D(\vec{q})] |u\rangle = 0 \quad (2.6)$$

Où : $D(\vec{q})$ est la matrice dynamique de taille $(3N \times 3N)$, pour chaque donnée de \vec{q} . Elle dépend généralement des constantes de force entre les différents atomes ; I est la matrice identité de rang $3N$, et $|u\rangle$ le vecteur propre de déplacement atomiques.

Une solution non triviale du système d'équations homogènes (2.6) existe si et seulement si le déterminant est nul :

$$\det [\omega^2 I - D(\vec{q})] = 0 \quad (2.7)$$

Ainsi, grâce à cette condition de compatibilité qui fournit une équation algébrique en ω^2 , on peut déterminer pour chaque vecteur d'onde \vec{q} de la première zone de Brillouin les différents modes de vibration dans le système considéré. Ces derniers sont caractérisés par l'ensemble des solutions ω_s , avec $s = 1, 2, \dots, 3N$.

II. 2 Dynamique vibrationnelle des surfaces ordonnées

Les vibrations de surfaces constituent une signature distinctive de leurs compositions chimiques ainsi que de leurs structures et de leurs organisations. Les vibrations nous renseignent, en effet, sur la nature des terminaisons chimiques, de la surface ou des adsorbats présents en surface. Les ondes élastiques ou vibrationnelles en surfaces ont suscité un intérêt théorique et expérimental croissant depuis la fin du 19^{ème} siècle.

La naissance de la physique des surfaces est due à Lord Rayleigh (1882) qui étudia la propagation des ondes élastiques en surfaces d'un solide [10]. Ces dernières se propagent parallèlement à la surface, elles sont caractérisées par une décroissance exponentielle de leurs amplitudes depuis la surface vers le volume. Love (1911) traita un autre type d'onde de surface qui peut exister lorsque une couche d'un matériau isotrope est supportée par un substrat d'un autre matériau isotrope [11]. Stoneley étudia l'onde qui peut se propager le long de l'interface entre deux matériaux [12].

La surface d'un solide abaisse les fréquences des vibrations en volume, conduisant à l'apparition d'onde de surface et des vibrations localisées [10]. En conséquence, elle doit contribuer, de façon spécifique aux propriétés vibrationnelles du solide. Les conditions aux limites périodiques de Born et von Kerman [3] qui s'appliquent seulement aux systèmes infinis, n'est pas adaptée pour l'étude des états vibrationnelles de surface, car la symétrie de translation dans la direction normale à la surface n'existe plus. Cependant, la brisure de symétrie suivant une direction ne permet pas la résolution des systèmes d'équations des mouvements vibratoires d'un solide semi-infini, car le système donne une matrice

rectangulaire pour laquelle on ne peut pas déterminer les vecteurs et les valeurs propres. D'où la nécessité d'utiliser des méthodes appropriées pour résoudre ces systèmes d'équations. De plus, dans ces matrices, le nombre d'inconnues est plus grand que le nombre d'équations [13].

Actuellement, plusieurs méthodes ont été élaborées et adaptées à l'étude des systèmes désordonnés. Parmi celles-ci, on peut citer la méthode de diagonalisation directe, appelée aussi « slab method », la méthode des fonctions de Green et la méthode de raccordement. C'est sur cette dernière que s'appuiera notre modélisation pour le calcul des modes vibrationnels de notre système.

II.2.1. La méthode de diagonalisation directe (Slab method)

Cette méthode a été introduite par Clark en 1965 [14], et elle a été appliquée pour la première fois à un système physique, en 1971 par Allen et Alldredge, qui se sont plus particulièrement intéressés aux modes de surfaces d'un réseau cubique à faces centrées et aux effets induits par une couche adsorbée [15]. Depuis, elle a été utilisée pour l'étude de la dynamique vibrationnelle et magnétique des surfaces planes et vicinales [16-19].

Le principe de la méthode consiste à limiter les systèmes de surfaces étudiés à un nombre fini de plans atomiques dans une direction, z par exemple, avec une extension infinie dans les deux autres directions cartésiennes x et y . Pour retrouver la région dite de volume, le nombre de plans utilisés pour la modélisation doit être suffisamment grand. Il reste alors à écrire les équations de mouvements des atomes appartenant à une cellule unitaire pour en déduire la matrice dynamique. La résolution numérique de la matrice dynamique détermine les vecteurs et les valeurs propres, ce qui permet ensuite de remonter aux propriétés des surfaces en donnant accès par exemple aux courbes de dispersion, aux densités spectrales et aux vecteurs déplacements et autres.

II.2.2 La méthode des fonctions de Green

Cette méthode a été introduite par George Green [20] en 1850. Elle est basée sur la résolution d'une équation aux dérivées partielles à coefficients constants. Cette dernière qui, bien adaptée à la méthode des perturbations, est souvent utilisée comme une technique de référence pour l'étude de la dynamique vibrationnelle des systèmes réels avec quelques variantes dans le formalisme mathématique [21-33]. Elle a été appliquée pour la première fois à la physique de l'état solide par Slater [34].

Le principe de la méthode consiste à créer un réseau semi-infini à partir d'un réseau infini, en annulant les interactions entre les atomes situés de part et d'autre du plan bissecteur de deux

plans atomiques successifs. Cette modification a un effet sur la dynamique du système, interprété comme une perturbation transformant la matrice dynamique D_s du système illimité en somme de deux matrices.

$$D_s = D_v + D_p \quad (2.8)$$

Où D_v représente la matrice de volume.

D_p représente la matrice de perturbation composée d'une sous matrice non nulle dont l'ordre fini dépend du nombre de plans affectés par la perturbation.

Si $G(\omega^2)$ est la matrice des fonctions de Green définie par :

$$G(\omega^2) = (\omega^2 I - D_v)^{-1} \quad (2.9)$$

Son équivalent pour le système perturbé peut s'écrire :

$$G_s(\omega^2) = (\omega^2 I - (D_v + D_p))^{-1} \quad (2.10)$$

$$G_s(\omega^2) = \left[(\omega^2 I - D_v) \left(I - \frac{D_p}{\omega^2 I - D_v} \right) \right]^{-1}$$

$$G_s(\omega^2) = \left[(\omega^2 I - D_v) (I - G(\omega^2)) \cdot D_p \right]^{-1}$$

D'où la relation matricielle suivante:

$$G_s(\omega^2) = \left[(I - G(\omega^2) D_p) \right]^{-1} G(\omega^2) \quad (2.11)$$

L'ensemble des états vibrationnelles du système perturbé est alors donné par les pôles de la fonction $G_s(\omega^2)$ [35-37]. Ils permettent, en général, d'interpréter les changements causés par la surface libre sur les spectres de vibration des atomes.

II.2.3 La méthode de raccordement

Elle a été introduite pour la première fois par Feuchtwang en 1967 [38], lors d'une étude de l'équilibre de la structure statique d'un réseau cristallin semi-infini à trois dimensions. Par la suite, cette méthode a été reprise en 1987 par Szeftel et Khater dans deux articles [39, 40]; le

premier étant un développement du formalisme mathématique utilisé et le seconde est une application direct aux surfaces $Ni(100)$ et $Ni(100) + c(2 \times 2)$. Depuis, la méthode de raccordement a contribué à l'étude de la dynamique vibrationnelle de plusieurs systèmes physiques perturbés [50].

II.2.3.a Principe de la méthode

La méthode de raccordement a été introduite afin d'en déduire une approche analytique pour déterminer les grandeurs physiques caractérisant les systèmes désordonnés. L'application de cette méthode consiste à décrire le mouvement de vibration des atomes du système semi-infini par un nombre fini d'équations [41], et cela en divisant l'espace du solide en trois régions (Fig.2.1) :

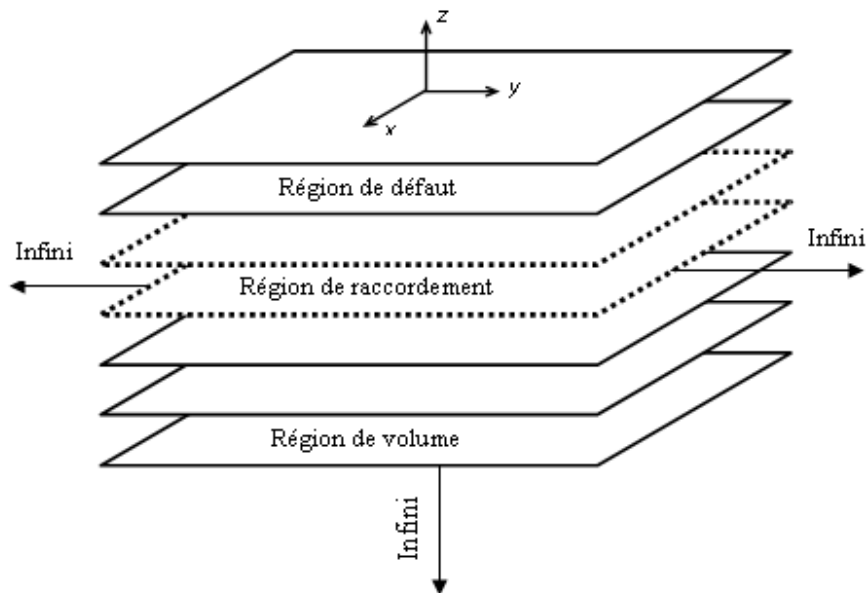


Figure 2.1 : Représentation schématique d'un solide en présence d'un défaut.

i) La région parfaite : elle est caractérisée par sa périodicité, elle se trouve hors de tous les effets de défauts et nous permet de tracer les courbes de dispersion en volume.

ii) La région du défaut (perturbée) : c'est la région qui renferme tous types de nanostructures, de défauts. Dans cette zone la périodicité est perturbée.

iii) La région de raccordement : elle est composée des atomes situés entre les régions parfaites et les atomes de la zone perturbée. Elle permet dans la modélisation

théorique de raccorder analytiquement les modes induits par le défaut avec les états de vibration évanescents de la zone parfaite.

II.3 Formulation du problème

La brisure de la symétrie de translation induite par la présence d'une surface peut entraîner dans certains cas l'apparition de nouvelles solutions dans la direction perpendiculaire à cette surface. La relation pour les amplitudes de vibration des atomes dans la direction cartésienne α , entre d'une part un atome l appartenant à un plan P et d'autre part, un atome l' appartenant à un plan P' , tous deux parallèles au plan de la surface mais se trouvant dans la région de volume, vérifient la relation suivante :

$$u_{\alpha}(l', p', \omega) = u_{\alpha}(l, p, \omega) Z^{(p'-p)} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}(l,l')} \quad (2.12)$$

où Z est un facteur de phase, normal à la surface, tel que $|Z|=1$; \vec{q} est dans la première zone de Brillouin bidimensionnelle parallèle à la surface, et α caractérise une des trois directions cartésiennes x , y et z .

En insérant l'équation (2.12) dans les équations de mouvements (2.4), on obtient un système d'équations clos pour les déplacements $|u\rangle = |u_{\alpha}(l, \omega)\rangle$ des sites atomiques d'une maille élémentaire dans la zone de volume ; qui peuvent s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$[\omega^2 I - D(\vec{q}, Z)]u = 0 \quad (2.13)$$

La condition de compatibilité de ce système matriciel donne accès pour chaque donnée (\vec{q}, ω) à une équation séculaire en Z dont les solutions caractérisant les différents modes de vibration en volume suivant la direction normale à la surface. Les solutions pour lesquelles $|Z|=1$, sont des modes itinérants, et celles qui vérifient la condition $|Z|<1$, correspondent à des modes évanescents depuis la surface vers le volume.

La résolution d'un tel système d'équations, nécessite la réduction du nombre de variables pour en déduire un système d'équations homogènes. Ainsi, on décrit pour chaque donnée

(\vec{q}, ω) les déplacements atomiques par des ondes évanescentes exprimées comme une combinaison linéaire sur les n modes vibrationnels de volume suivant la direction normale à la surface.

Ces n modes correspondent aux n racines Z satisfaisant la condition $|Z| < 1$. L'état de raccordement pourra se faire à l'aide de la relation suivante :

$$u_\alpha(l, \omega) = \sum_{i=1}^n A(\alpha, Z_i) Z_i^{p-p_s} R_i \quad (2.14)$$

- P représente la troisième coordonnée de l'atome l considéré. Avec $p \geq p_s$ où P_s représente la troisième coordonnée de l'atome de surface,
- α parcourt les trois directions cartésiennes x, y, z ,
- n est le nombre de modes évanescents, déterminés dans l'étude en volume,
- R_i est un vecteur unitaire qui caractérise le mode évanescent i dans la base $\{R\}$,
- Z_i le facteur de phase du mode évanescent i de la matrice dynamique dans le volume,
- $A(\alpha, Z_i)$ représente le poids pondéré associé à la contribution du i -ème mode évanescent dans la direction cartésienne α .

La connaissance simultanée des facteurs de phase Z_i caractérisant les modes évanescents (valeurs propres), ainsi que les vecteurs propres, issus de l'étude dynamique de volume, nous permet alors de définir la matrice de raccordement M_r à l'aide des développements (2.14). Le produit des matrices D et M_r ainsi défini nous conduit alors à une matrice carrée M_s caractérisant le système d'équations homogènes pour lequel les solutions non triviales nous conduisent à :

$$\det[\omega^2 I - M_s(\vec{q}, z)] = 0 \quad (2.15)$$

La résolution du système précédent conduit à la détermination des modes vibrationnels au voisinage de la surface. Ainsi, il est alors possible de calculer les courbes de dispersion, les

densités spectrales et les densités d'états associées aux différents modes localisés au voisinage de cette surface.

II.4 Détermination des coefficients de transmission et de réflexion

A partir des équations de mouvement, on peut tirer facilement les informations concernant les probabilités de réflexion et de transmission [42, 43].

Les coefficients de réflexion $r_{ii'}$ et de transmission t_{ij} peuvent être calculés en les normalisant à l'aide des vitesses de groupe, qui assurent la conservation de l'énergie et l'unitarité de la somme des parties réfléchies et transmises [44]. Pour des ondes incidentes se propageant de gauche à droite suivant la direction (ox), elles sont diffusées en rencontrant une inhomogénéité en deux parties l'une est réfléchie et l'autre transmise.

$$r_{ii'} = \frac{v_{i'}}{v_i} \left| R_{ii'} \right|^2 \quad (2.16)$$

Et le coefficient de transmission par :

$$t_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \left| T_{ij} \right|^2 \quad (2.17)$$

Les facteurs complexes R et T qui apparaissent ici forment, respectivement, les probabilités de transmission et de réflexion.

Notons que v_i , représente la vitesse de groupe du mode propre i . Elle est nulle pour les modes évanescents du guide d'ondes parfait. En effet, les modes évanescents sont nécessaires pour une description totale de la dynamique vibrationnelle et pour la diffusion d'ondes cristallographiques bien qu'ils ne contribuent pas au transport énergétique.

Nous pouvons également définir les probabilités de réflexion et de transmission pour un mode propre i donné à la fréquence de diffusion Ω à l'aide des expressions suivantes [45]

$$r_i = \sum_{i'} r_{ii'} \quad \text{et} \quad t_i = \sum_j t_{ij}$$

La relation d'unitarité, qui veut que la somme des transmissions et des réflexions soit égale à un (1) est alors décrite par la relation suivante :

$$s = \sum_i (t_i + r_i) = 1 \quad (2.18)$$

Nous avons systématiquement exploité cette relation pour contrôler nos calculs.

II.5. La conductance phononique

Par analogie avec la conductance électronique, qui est liée aux phénomènes de diffusion électroniques [46], il est utile de définir la conductance phononique d'un défaut pour une fréquence Ω donnée [47]. Cette conductance notée $\sigma(\Omega)$ est définie par :

$$\sigma(\Omega) = \sum_{v,v'} t_{vv'} \quad (2.19)$$

La somme est effectuée sur tous les modes se propageant à la fréquence Ω .

Pour un guide d'ondes parfait, sans défaut, σ est un entier qui donne le nombre de modes propageants à la fréquence Ω considérée. La présence du défaut crée un écart entre le σ idéal et sa valeur provenant des processus de diffusion. Cet écart donne une mesure de la réflexion causée par la diffusion sur les défauts. La conductance σ permet de regrouper les contributions de tous les modes en une seule courbe, mais elle présente l'inconvénient de perdre toute information sur l'origine détaillée par mode. En ce sens, il y a perte d'information par rapport aux coefficients de transmission individuels.

Néanmoins, la conductance est accessible expérimentalement puisque on est capable d'exciter et de détecter des vibrations à une fréquence donnée [48].

II.6 Calcul des densités d'états vibrationnelles

Les densités spectrales et les densités d'états au voisinage des zones de défaut sont calculées en utilisant un formalisme basé essentiellement sur les fonctions de Green et la méthode de raccordement [49, 50]. Pour un vecteur d'onde donné, le moyen le plus approprié et direct pour les déterminer est l'opérateur de Green associé à la méthode de raccordement [50], sous la forme suivante :

$$G(\Omega^2 + i\varepsilon, \varphi_y, \lambda) = \left[(\Omega^2 + i\varepsilon)I - M_s(\varphi_y, \lambda) \right]^{-1} \quad (2.20)$$

Cet opérateur est obtenu à partir de la matrice M_s produit de la matrice de défaut et de la matrice raccordement (équation (2.15)). Les densités spectrales, pour un vecteur d'onde parallèle au défaut et à la surface suivant la direction (ox) est alors donnée par la relation suivante :

$$\rho_{(\alpha,\beta)}^{(l,l')}(\Omega) = 2\Omega \sum_m P_{\alpha m}^l P_{\beta m}^{l'} \delta(\Omega^2 - \Omega_m^2) = 2\Omega \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} (\text{Im}[G_{\alpha\beta}^{ll'}(\Omega^2 + i\varepsilon)]) \quad (2.21)$$

Où l et l' représentent deux atomes différents, α et β deux différentes directions cartésiennes, et $P_{\alpha m}^l$ la composante α du vecteur déplacement de l'atome l pour la branche d'énergie Ω_m .

La densité d'état qui correspond à la somme sur \vec{q} de la trace des matrices de densités spectrales peut alors s'écrire sous la forme générale suivante :

$$N(\Omega) = \sum_{\varphi_x, \varphi_y} \sum_{l\alpha} \rho_{(\alpha,\beta)}^{(l,l')}(\Omega, \vec{q}) = -\frac{2\Omega}{\pi} \sum_{\varphi_x, \varphi_y} \sum_{l\alpha} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} [\text{Im} G_{\alpha\beta}^{ll'}(\varphi_x, \varphi_y, \Omega^2 + i\varepsilon)] \quad (2.22)$$

References

- [1] W. A. Harrison, *Pseudopotentials in the Theory of Metals*. Benjamin, (1966).
- [2] J. D. Patterson and B. C. Bailey, *Solid State physic: Introduction to the theory*, Elsevier Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- [3] M. Born, Th. von Karman Physik Z. 13, 297 (1912).
- [4] M. Born, K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*, Oxford University Press, Oxford 1988 (Édition originale, 1954).
- [5] A. Maradudin, E. W. Montroll and G. H. Weiss, *Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation*. (Academic press New York and London, 1963).
- [6] A. Maradudin, R. F. Wallis and L. Dobrzynski, *Handbook of Surfaces and Interfaces, Vol.3* Garland, New York (1980).
- [7] J. Szeftel and A.khater, phys. Rev. C: Solid State Phys.20, 4725 (1987).
- [8] S. I. Bozhevolnyi, V. S. Volkov, E. Devaux, J.-Y. Laluet, and T.W. Ebbesen. Channel. Nature, 440, 508 (2006).
- [9] H. Ibach and H. Lüth, *Solid State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2009).
- [10] L. Rayleigh, Proc. Lond. Math.Soc. 17, 4 (1887).
- [11] A. E. H. Love, *in some problems of Geodynamics* (London, Cambridge University Press, 1911).
- [12] R. Stoneley, Proc. Roy. Soc. A., 106, 421 (1927).
- [13] G. I. Stegemann and F. Nizolli, *Surface Excitation*, ed. V. M. Agronovich and R. London, Amsterdam: North Holland (1984).
- [14] W. Clarke, PhD Thesis, university of California, los Angeles (1965).
- [15] R. E. Allen, G. P. Alldrege and F. W. De Wette, *phys. Rev. B.4*, 1648 (1971).
- [16] J. E. Black and P. Bopp, Surf Sci. 140, 275 (1984).
- [17] A. Lock, J. P. Toennies, G. Witte, J. Elec. Spec. & Related Phenomena, 54/55, 309 (1990).
- [18] P. Knipp, Phys. Rev, B43, 6908 (1991).
- [19] M. Belhadi, R. Chadli, A. Khater and M. AbouGhantous, Eur. Phys. J. Phys 37, 25 (2007).
- [20] George Green, Journal für die reine und angewandte Mathematik 39 (1850).
- [21] L. Dobrzynski, Surf. Sci. Reports 6, 119 (1986).
- [22] L. Dobrzynski and D. L. Mills, J. Phys. Chem. Solids 30, 1043 (1969).
- [23] P. Masri, G. Allan and L. L. Dobrzynski, J. de Phys. 33, 85 (1972).
- [24] G. Armand, Phys. Rev. B 14, 2218 (1976).
- [25] G. Armand, J. de Phys. 38, 989 (1977).
- [26] G. Armand and P. Masri, Surf. Sci. 130, 89 (1983).
- [27] F. Garcia-Moliner, Ann. Phys. (Paris) 2, 179 (1977).
- [28] R. A. Allen, Surf. Sci. 76, 91 (1978).
- [29] G. Treglia and M. C. Desjonqueres, J. de Phys. 46, 987 (1985).

- [30] P. Knipplet and B. M. Hall, Surf. Sci. 224, 983 (1989).
- [31] A. Kara, C. S. Jayanthi, S. Y. Wu and F. Ercolessi, Phys. Rev. Lett. 72, 2223 (1994).
- [32] E. J. Mele and M. V. Pykhtin, Phys. Rev. Lett. 75, 3878 (1995).
- [33] A. Kara, S. Durukanoglu and T. Rahim, Phys. Rev. B 53, 15489 (1995).
- [34] J. C. Slater : Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol (M. C. Graw-Hill, New York, London, 1965).
- [35] H. Grimech and A. Khater, Surf. Sci. 323 (1995).
- [36] H. Grimech and A. Khater, Surf. Sci. 341 (1995).
- [37] A. Virilouvet, H. Grimech, A. Khater, Y. Pennec and K. Maschke, J. Phys. Condens, Matter, 8, 7589 (1996).
- [38] T. E. Feuchtwang, Phys. Rev.155, 731 (1967).
- [39] J. Szeftel and A. Khater, J. Phys. C :Solide state Phys.20, 4725 (1987).
- [40] J. Szeftel, A. Khater, F. Mila, S. D'Addato and N. Auby, J. Phys.C : Solide state Phys.21, 2113 (1988).
- [41] A. Khater. N. Auby and R. F. Wallis, Physica. B. 168, 273 (1991).
- [42] D. Zerirgui, R. Tigrine and B. Bourahla, J. Appl. Phys. 111, 044907 (2012).
- [43] A. Khater, B. Bourahla, M. AbouGhanous, R. Tigrine and R. Chadli, Eur. Phys. J. B 82, 53 (2011).
- [44] C. Berthod, F. Gagel, and K. Maschke, Phys. Rev., B50, 18299 (1994).
- [45] M. Belhadi, O. Rafil, R. Tigrine, A. Khater, J. Hardy and K. Mascke, Eur. Phys. J. B15, 435-443 (2000).
- [46] R. Landauer, J. Phys.: Condensed Matter 1, 8099 (1989).
- [47] A. Felly, F. Gagel, K. Maschke, A. Virilouvet and A. Khater, Phys. Rev. B 55, 1707 (1997).
- [48] U. Kuhl and H. J. Stockmann, Phys. Rev. Lett. 80, N15 (1998).
- [49] N-N. Chen and M. G. Cottam, Phy. Rev. B. 44, 14 (1991).
- [50] A. Virilouvet, H. Grimech, A. Khater, Y. Pennec and K. Maschke, J. Phys.: Condens. Mat. 8, 7589 (1996).

Chapitre III

Dynamique vibrationnelle du réseau parfait hexagonal 2D

Introduction

Les physiciens du solide s'intéressent de plus en plus à des objets de dimensions réduites, que ce soit pour découvrir des nouvelles propriétés fondamentales ou pour des applications technologiques. Les études concernant les systèmes de basses dimensions constituent un domaine de recherche en plein développement à l'heure actuelle, vue les progrès technologiques qui permettent la construction de composants à l'échelle nanométrique [1-7]. A cet effet, un volume croissant de données expérimentales se constitue pour mieux comprendre les propriétés structurales, magnétiques et électroniques [8-14] des composés de faibles dimensions comme les fils quantiques et les couches minces. L'usage de ces nanostructures dans le domaine de la haute technologie exige des connaissances appropriées nécessaires pour un contrôle adéquat de leurs propriétés. D'où l'intérêt de développer des calculs numériques pour modéliser ces systèmes.

L'étude des vibrations au sein des nanostructures est d'une grande importance. Tout d'abord, les nanostructures jouent un rôle capital dans le cadre de l'effort de recherche global pour faire progresser les technologies de l'information. En effet, de par les progrès perpétuels de la miniaturisation, il a toujours été possible de fabriquer des circuits intégrés sans cesse plus petits [15] atteignant l'échelle de nanomètre. Mais l'électronique actuelle, basée sur la physique des semi-conducteurs, ne pourra franchir cette barrière. C'est à cette échelle de longueur que se trouve la transition entre le monde quantique et le monde mésoscopique classique. Ainsi pour franchir cette limite plusieurs voies sont envisagées, toutes considèrent les effets quantiques. On peut citer les exemples de l'électronique de spin [16], des nanotubes de carbone [17].

Dans ce chapitre nous avons déterminé la matrice dynamique du réseau hexagonal parfait dans le but d'étudier la dispersion des ondes par ce réseau suivant les directions de hautes symétries de la première zone de Brillouin irréductible. Nous avons déterminé aussi les facteurs de phases associées à chaque mode en utilisant la méthode d'augmentation de la base,

nous nous intéresserons aussi à la détermination des vitesses de groupes en utilisant une méthode dite perturbative. Pour avoir une vision plus complète des relations de dispersion, nous avons opté pour une représentation graphique à 3D.

III.1. Structure hexagonale

Dans ce présent travail nous avons utilisé un réseau hexagonal contenant un seul atome dans la cellule élémentaire. En tenant compte des oscillations d'un réseau hexagonal avec des atomes de masse M , chacun est en contact avec six atomes proches voisins, comme illustré sur la figure (3.1), et l'ensemble forme le réseau de Bravais hexagonal, appelé parfois triangulaire. Les équations du mouvement ne seront écrites, par conséquent, que pour un seul atome et pourront être déduites par simple translation suivant les deux directions cartésiennes x et y . La distance interatomique entre deux atomes proches voisins est notée par a .

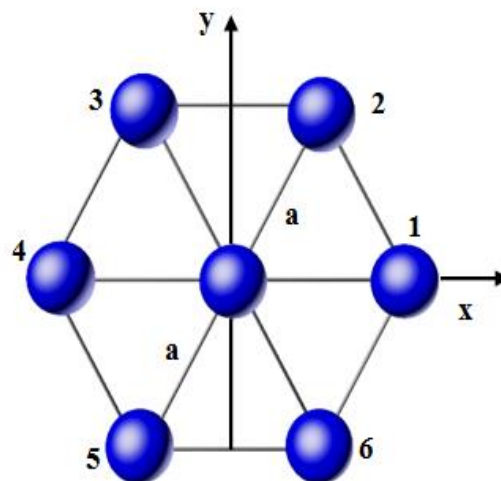


Figure (3.1) : Le réseau de Bravais hexagonal bidimensionnel.

III.1.1. Première zone de Brillouin

La première zone de Brillouin est la cellule élémentaire de l'espace réciproque où les points sont plus proches de l'origine que de tous les autres nœuds du réseau périodique. La première zone de Brillouin associée à un réseau hexagonal, est un réseau triangulaire, dont la maille primitive est définie, dans l'espace réel, par les vecteurs de base \vec{a}_1 et \vec{a}_2 , qui s'expriment de

la façon suivante dans la base (x, y) :

$$\vec{a}_1 = a \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{x} - \frac{a}{2} \vec{y} \quad \text{et} \quad \vec{a}_2 = a \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{x} + \frac{a}{2} \vec{y} \quad (3.1)$$

Le réseau réciproque d'un réseau de maille hexagonale est également hexagonal. Il est décrit par les vecteurs de base \vec{b}_1 et \vec{b}_2 , définis dans l'espace réciproque par la relation :

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (3.2)$$

On peut alors exprimer \vec{b}_1 et \vec{b}_2 comme suit :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \vec{x} - \frac{2\pi}{a} \vec{y} \quad \text{et} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \vec{x} + \frac{2\pi}{a} \vec{y} \quad (3.3)$$

La figure (3.2) illustre le réseau direct et réciproque associés à une structure hexagonale

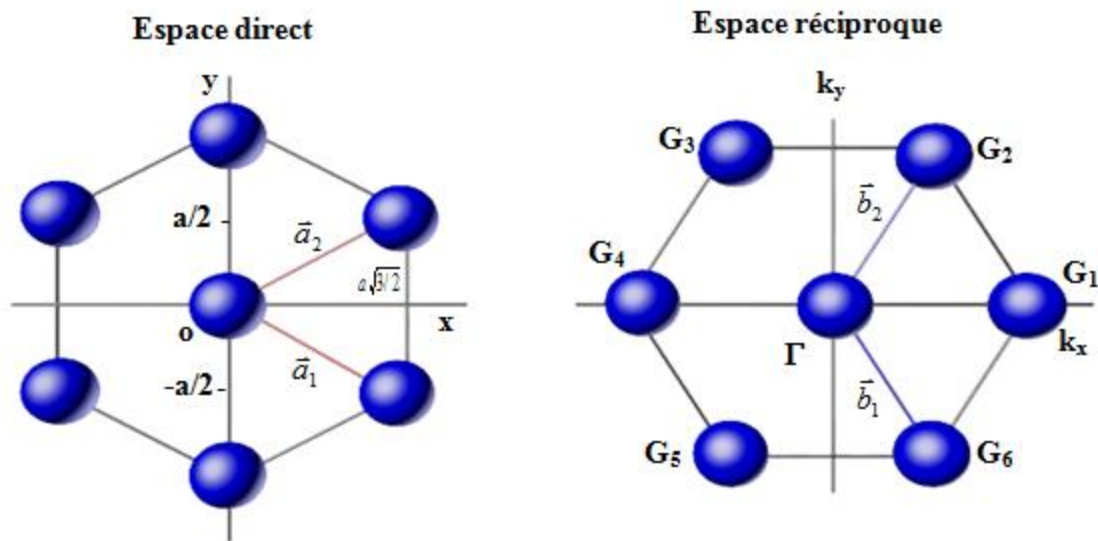


Figure (3.2) : réseau direct et réciproque d'une maille primitive d'un réseau hexagonal [18].

Les points G_i correspondent aux six premiers nœuds du réseau réciproque, la norme du vecteur de base \vec{G} vaut donc $\frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$.

III.1.2 La zone de Brillouin irréductible

La zone de Brillouin irréductible dans l'espace réciproque est la plus petite zone qui décrit les propriétés vibrationnelles du système. La figure (3.3) représente la zone de Brillouin irréductible pour un réseau hexagonal. Elle est constituée d'un triangle de sommets Γ , K, M, il suffit de suivre l'évolution du vecteur d'onde \vec{q} sur les trois côtés du triangle pour atteindre les extremas de $\omega(\vec{q})$.

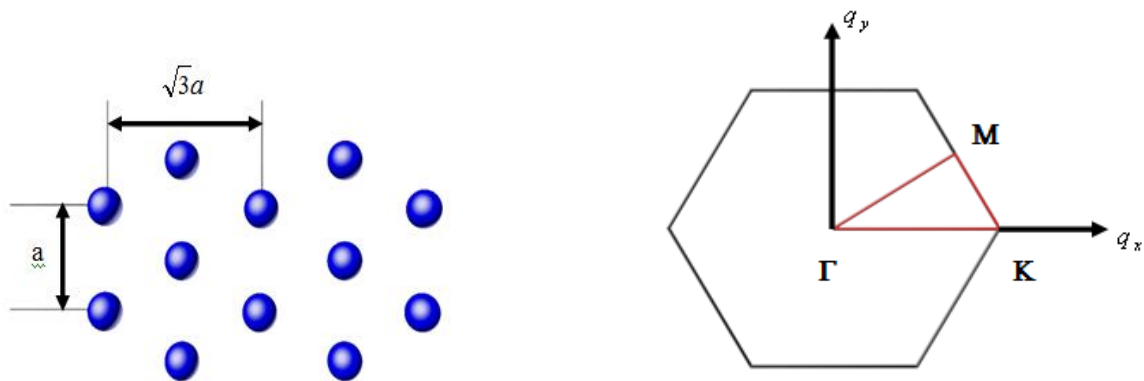


Figure (3.3) : Zone de Brillouin irréductible d'un réseau hexagonal.

III. 2 Equation de mouvement

Notre intention est d'étudier le comportement du réseau hors équilibre. Dans ce cas, le mouvement de chaque atome est gouverné par une équation de Newton :

$$\sum \vec{F} = m \cdot \vec{\gamma} \quad (3.4)$$

Les formes explicites de l'accélération et de la force sont données par :

$$\begin{cases} \vec{F} = -k_1 \vec{x} \\ \vec{\gamma} = -\omega^2 \vec{x} \end{cases} \quad (3.5)$$

Où : ω est la fréquence propre d'oscillation, k est la constante de force.

La projection de l'équation (2.4) suivant les axes (ox) et (oy) , donnera les équations du mouvement d'un atome (i, j) de la structure hexagonale. Ainsi nous obtenons

Suivant la direction (ox)

$$\begin{aligned}
& (m\omega^2 - 3k_1)u_x(i, j) + \frac{3}{4}k_1 u_x(i+1, j+1) + \frac{3}{4}k_1 u_x(i-1, j+1) + \frac{3}{4}k_1 u_x(i+1, j-1) \\
& + \frac{3}{4}k_1 u_x(i-1, j-1) + \frac{\sqrt{3}}{4}k_1 u_y(i+1, j+1) - \frac{\sqrt{3}}{4}k_1 u_y(i-1, j+1) - \frac{\sqrt{3}}{4}k_1 u_y(i+1, j-1) \\
& + \frac{\sqrt{3}}{4}k_1 u_y(i-1, j-1) = 0
\end{aligned} \quad (3.5a)$$

Suivant la direction (oy)

$$\begin{aligned}
& (m\omega^2 - 3k_1)u_y(i, j) + \frac{1}{4}k_1 u_x(i+1, j+1) + \frac{1}{4}k_1 u_x(i-1, j+1) + \frac{1}{4}k_1 u_x(i+1, j-1) \\
& + \frac{1}{4}k_1 u_x(i-1, j-1) + k_1 u_y(i, j+2) + k_1 u_y(i, j-2) + \frac{\sqrt{3}}{4}k_1 u_x(i+1, j+1) \\
& - \frac{\sqrt{3}}{4}k_1 u_x(i-1, j+1) - \frac{\sqrt{3}}{4}k_1 u_x(i+1, j-1) + \frac{\sqrt{3}}{4}k_1 u_x(i-1, j-1) = 0
\end{aligned} \quad (3.5b)$$

La relation de Bloch [15] nous permet d'écrire :

$$\begin{aligned}
u_\alpha(i \pm 1, j) &= e^{\pm q_x a} u_\alpha(i, j) \\
u_\alpha(i, j \pm 1) &= e^{\pm q_y a} u_\alpha(i, j)
\end{aligned} \quad (3.6)$$

On pose :

$$e^{\pm q_x a} = e^{\pm \phi_x} = z^{\pm 1} \quad (3.7)$$

Après calcul, on obtient un système de deux équations :

Suivant la direction (ox)

$$[m\omega^2 - 3k_1 + \frac{3k_1}{4} \cos \phi_y (Z + Z^{-1})]u_x(i, j) + i \frac{\sqrt{3}k_1}{4} \sin \phi_y (Z - Z^{-1})u_y(i, j) = 0 \quad (3.8)$$

Suivant la direction (oy)

$$[m\omega^2 - 3k_1 + k_1 \cos \phi_y + \frac{k_1}{4} \cos \phi_y (Z + Z^{-1})]u_y(i, j) + i \frac{\sqrt{3}k_1}{4} \sin \phi_y (Z - Z^{-1})u_x(i, j) = 0 \quad (3.9)$$

La matrice dynamique (2×2) du système parfait se met sous la forme :

$$D = \begin{bmatrix} m\omega^2 - 3k_1 + \frac{3k_1}{4} \cos \phi_y (Z + Z^{-1}) & i \frac{\sqrt{3}k_1}{4} \sin \phi_y (Z - Z^{-1}) \\ i \frac{\sqrt{3}k_1}{4} \sin \phi_y (Z - Z^{-1}) & m\omega^2 - 3k_1 + k_1 \cos \phi_y + \frac{k_1}{4} \cos \phi_y (Z + Z^{-1}) \end{bmatrix} \quad (3.10)$$

L'équation aux valeurs propres du système précédent est :

$$\det[\Omega^2 I - D(\vec{q})] |u\rangle = 0 \quad (3.11)$$

Où $D(\vec{q})$ est la matrice dynamique de taille (2×2), pour tout vecteur d'onde \vec{q} donné.

$$\Omega^2 = \frac{m\omega^2}{k_1} = \frac{w^2}{w_0^2} \text{ est la fréquence normalisée.}$$

I : est la matrice identité de même rang que la matrice D et $|u\rangle$ le vecteur propre contenant les amplitudes de vibration. C'est cette équation (3.6) qui permet de tracer les courbes de dispersion.

III. 3 Courbes de dispersion

La relation de dispersion est calculée dans le cadre de l'approximation harmonique suivant les directions de hautes symétries de la première zone de Brillouin du réseau réciproque du réseau hexagonal. Ce calcul est répété pour les différentes directions de vecteurs d'ondes correspondant aux directions de symétries classiques ΓM , ΓK et KM en faisant varier la norme du vecteur d'onde.

$$\Gamma = (0,0,0), \quad K = \left(0, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, 0\right) \text{ et } M = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, 0\right)$$

Les résultats sont présentés sur la figure (3.4).

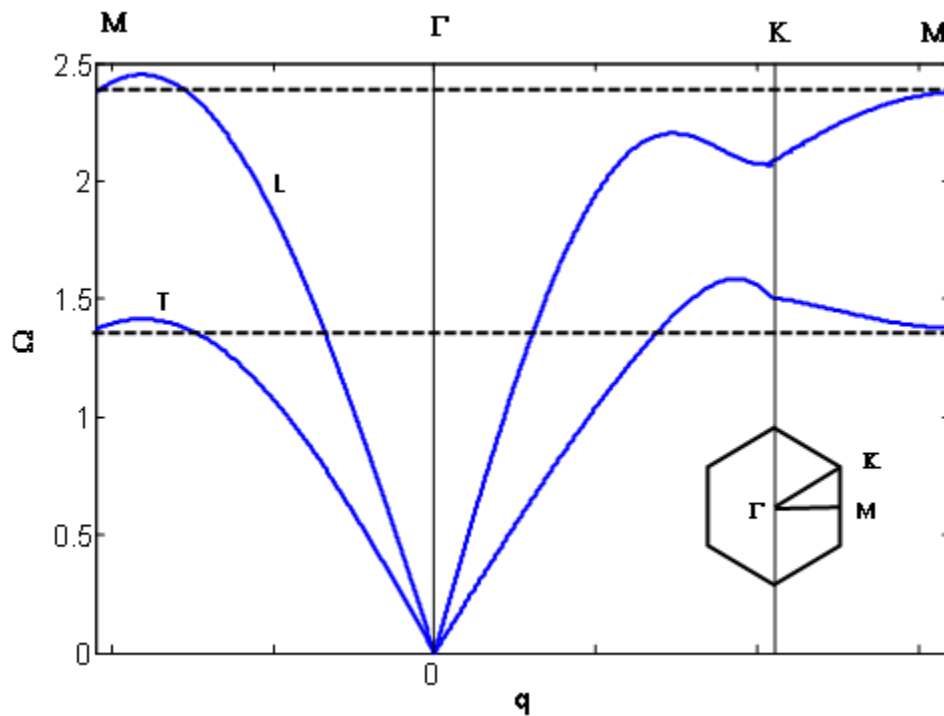


Figure (3.4) : Courbes de dispersion d'une structure hexagonale parfaite dans les directions de hautes symétries.

Les courbes de dispersion de la figure (3.4) représentent les modes phononiques de la structure hexagonale en fonction des valeurs du vecteur d'ondes considérées le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin.

Dans la première direction Γ -M, la courbe de dispersion comporte deux types de branches : une branche transversale (notée T) pour laquelle la vibration se propage perpendiculairement au mouvement des atomes et une branche longitudinale (notée L) pour laquelle la direction de propagation de la vibration et le déplacement des atomes sont colinéaires. Un comportement similaire est observé dans la direction Γ -K. Selon la direction K-M, nous remarquons une continuité de propagation des deux modes longitudinaux et transversaux.

L'ensemble des vibrations est décrit pour des vecteurs d'ondes de la première zone de Brillouin, par conséquent, nous obtenons deux modes propres par branche. L'analyse de l'évolution des courbes de dispersion nous permet de relever l'intervalle de propagation des modes (transversales et longitudinales) dans chaque direction de haute symétrie, comme résumé dans le tableau (3.1).

	Mode transversale	Mode longitudinale
Γ -M	$\Omega \in [0, 1.37]$	$\Omega \in [0, 2.45]$
Γ -K	$\Omega \in [0, 1.58]$	$\Omega \in [0, 2.20]$

Tableau (3.1) : Les plages de propagation de chaque mode de fréquence (en unité réduite).

III. 4 Calcul des facteurs de phase

Les relations de dispersion $\Omega(\vec{q})$ telles que nous les avons calculées jusqu'ici n'ont pas la forme convenable pour le problème qui nous intéresse, à savoir la localisation des ondes élastiques au voisinage des défauts. On doit considérer non seulement les modes propageants mais tenir compte aussi des modes évanescents du système, donc pour chaque fréquence Ω donnée, on doit prendre toutes les solutions du polynôme caractéristiques telles que $|Z| \leq 1$.

Pour cela deux méthodes de calculs peuvent être utilisées.

III.4.1. Méthode du déterminant

La méthode consiste à déterminer les racines caractéristiques du système d'équations linéaires (3.11), pour lequel une solution non triviale requiert que son déterminant soit nul, il peut alors s'exprimer par le polynôme caractéristique de degré quatre en Z suivant :

$$\sum_{n=0}^4 A_n(\Omega, \varphi_y) Z^n = 0 \quad (3.12)$$

La symétrie du problème en volume et la nature hermitienne de la matrice dynamique impose que si Z est solution, Z^{-1} l'est aussi. Les coefficients A_n avec $n \in [0,4]$ sont des fonctions des paramètres du système Ω et φ_y .

La résolution numérique du polynôme nous donne des solutions Z dépendant de la fréquence et des paramètres du système. Les solutions physiquement acceptables doivent satisfaire l'inégalité suivante : $|Z| \leq 1$, ce qui correspond à la propagation ou à l'évanescence des modes vibrationnels du plan infini.

III.4.2 Méthode de l'augmentation de la base

Cette méthode [19] consiste en l'augmentation de la base de l'espace des vecteurs propres.

En introduisant de nouvelles variables définies par :

$$\vec{v}_\beta(l) = -\frac{1}{Z} \vec{u}_\alpha(l) \quad (3.13)$$

Nous réécrivons ensuite l'équation (3.11) sous forme d'un problème aux valeurs propres Z ,

$$A(\Omega)\vec{W} = ZB\vec{W} \quad \text{avec} \quad \vec{W} = \begin{pmatrix} \vec{u}_\alpha(l) \\ \vec{v}_\beta(l) \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

On obtient un système linéaire contenant deux fois plus d'équations que le système original :

A et B sont des matrices (4×4), tandis que \vec{W} est un vecteur défini par :

$$\vec{W} = \begin{pmatrix} \vec{u}_\alpha(l) \\ \vec{v}_\beta(l) \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

La résolution du système d'équations (3.14) donne quatre valeurs propres en Z_v et quatre vecteurs propres de dimension quatre. Cependant les deux dernières composantes des vecteurs propres proviennent de l'artifice mathématique utilisé et ne contiennent par conséquent aucune information physique, le problème de départ étant un système non linéaire de dimension deux (2×2). Notons que nous considérerons uniquement les vecteurs propres formés par les deux premières composantes de \vec{W} .

L'analyse numérique qui en découle nous permet ainsi de construire un ensemble de modes propageants et évanescentés caractérisés par les facteurs de phase (Z, Z^{-1}). Nous établissons, par conséquent, une description complète du champ vibrationnel dans l'espace cartésien formé par la région loin du défaut.

La figure (3.5) représente l'évolution du module des leurs facteurs de phase Z et Z^{-1} déterminés par la résolution du polynôme d'ordre 4 en fonction de la fréquence normalisée Ω de l'état vibrationnel.

On constate que pour les modes propageants le module de Z est constant et égal à un, ce qui explique que la fréquence de ces deux modes appartenant à la bande passante des phonons de

volume du système hexagonal. En dehors des plages propageantes les modes ont une dépendance de nature exponentielle de l'amplitude des facteurs de phases évanescents en fonction de la fréquence. Physiquement, ceci signifie que plus la fréquence excitatrice est importante plus l'atténuation des modes évanescents, caractérisant le défaut est plus forte.

Dans ce travail nous nous basons sur la deuxième méthode.

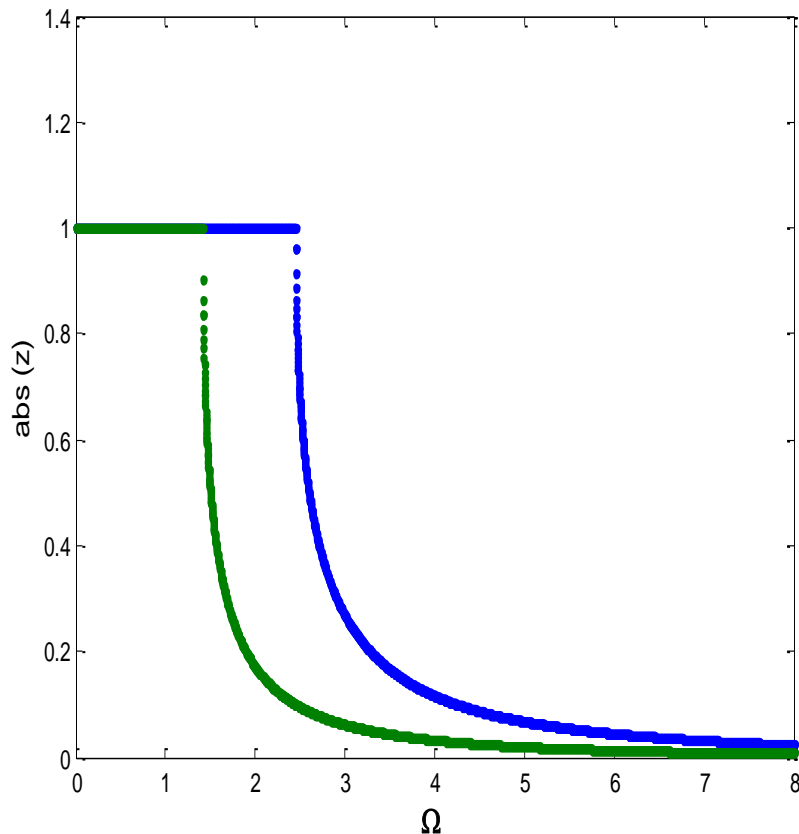


Figure (3.5) : Evolution du module des facteurs de phases en fonction de la fréquence normalisée Ω .

III. 5. Courbes de dispersion à 3D

Pour une description plus complète des relations de dispersion, comprenant aussi bien les modes atténués que les modes propageants, il est intéressant de représenter sur un graphique à 3D les trajectoires parcourues dans le plan complexe par les facteurs de phase (d'atténuation) Z en fonction de la fréquence normalisée Ω . L'évolution des modes propres de vibrations dans l'espace $\Omega(\text{Im}(Z), \text{Re}(Z))$ pour $\varphi_y = 0$ est donnée par la figure (3.6).

La projection des courbes sur le plan complexe montre que les solutions propagantes sont disposées suivant des cercles de rayon unité tel que : $|\text{Re}(Z)|^2 + |\text{Im}(Z)|^2 = 1$, alors que pour les modes évanescents la fréquence quitte le cercle de rayon unité et les facteurs de phase deviennent réels, tendant vers zéro quand Ω tend vers l'infini.

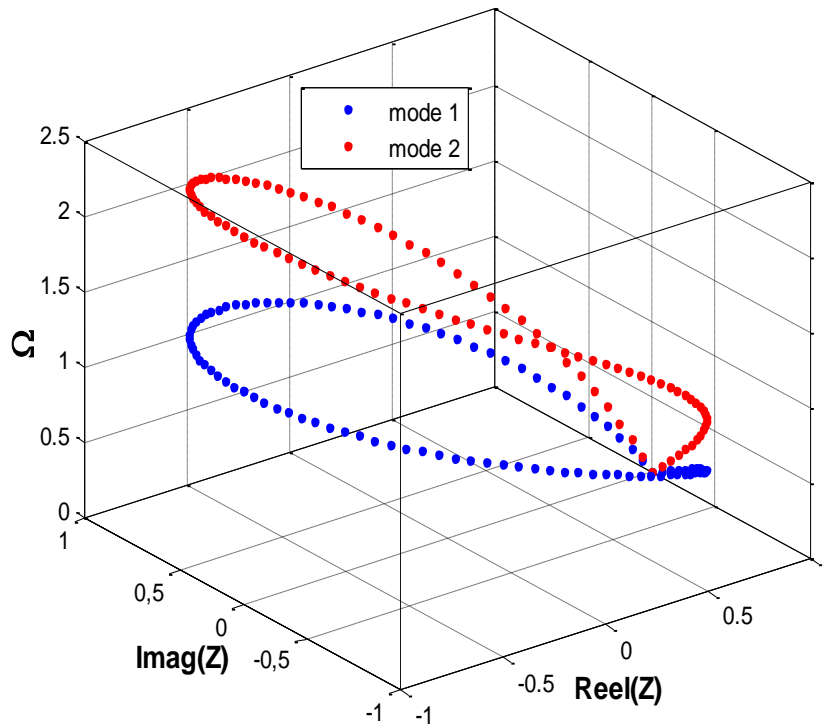


Figure (3.6) : Courbes de dispersion à 3D.

En résolvant les équations de propagation de ces ondes, nous pouvons exprimer la pulsation Ω des phonons en fonction de leur vecteur d'onde \vec{q} , c'est-à-dire obtenir des courbes de dispersion. Un paramètre intéressant qui peut être extrait des courbes de dispersion est la vitesse de groupe v_g des phonons.

III. 6. Vitesses de groupe

La vitesse de groupe d'une onde de vibration est par définition, la vitesse de propagation du paquet d'ondes : elle correspond à la vitesse du transport de l'énergie ou de l'information dans les milieux dispersifs. Elle est définie pour des valeurs d'ondes \vec{q} réelles par l'expression :

$$\vec{v}_g = \overrightarrow{\text{grad}}[\Omega(\vec{q})] \quad (3.16)$$

Dans le cas où \vec{q} est différent d'un réel, nous imposons $v_g = 0$.

Pour déterminer cette vitesse, deux méthodes différentes peuvent être utilisées : la méthode des différences finies ou la méthode de perturbation [19-22].

Les deux méthodes exigent la résolution du problème du guide d'ondes parfait :

$$D(\vec{q})\vec{u}_v = -\Omega^2(\vec{q})\vec{u}_v \quad (3.17)$$

A \vec{q} fixé, nous trouvons deux valeurs propres de la fréquence $\Omega_v(\vec{q})$ avec les vecteurs propres correspondants $\vec{u}_v(\vec{q})$. Dans ce travail, nous avons opté pour la deuxième méthode qui consiste à utiliser la similitude formelle entre l'équation (3.14) et l'équation de Schrödinger stationnaire $H\psi = E\psi$ portant sur les perturbations indépendantes du temps en mécanique quantique.

III.6.1 La méthode des différences finies

La première méthode profite du fichier informatique contenant les relations de dispersion calculées pour plusieurs valeurs de \vec{q} comprises entre 0 et π . Ce fichier est indispensable puisqu'il permet de relier les couples $(\Omega(\vec{q}), z)$ à la bonne courbe de dispersion. La vitesse de groupe est simplement définie comme étant la pente des courbes de dispersion.

$$v_g = \frac{\Omega_{i+1} - \Omega_i}{q_{i+1} - q_i} = \frac{\Delta\Omega}{\Delta q} \quad (3.18)$$

Le résultat obtenu à travers l'expression (3.18) semble tout à fait correct mais s'avère souvent être moins précis que celui donné par une résolution basée sur une interprétation physique de la vitesse de groupe.

III.6.2 La méthode des perturbations

On part du problème du guide d'ondes parfait,

$$D(\vec{q})\vec{u} = -\omega^2\vec{u} \quad (3.19)$$

La similitude formelle entre l'équation (3.19) et l'équation de Schrödinger stationnaire

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.20)$$

nous pousse à tenter une approche que nous appellerons perturbatrice [6], puisqu'elle est calquée sur le traitement des perturbations indépendantes du temps en mécanique quantique.

Supposons connus tous les éléments de l'équation

$$D(\vec{q}_0)\vec{u}(\vec{q}_0) = -\omega^2(\vec{q}_0)\vec{u}(\vec{q}_0) \quad (3.21)$$

Le rôle de perturbation est joué par accroissement infinitésimal Δq tel que :

$$\vec{q} = \vec{q}_0 + \Delta\vec{q} \quad (3.22)$$

Si l'on se limite au premier ordre, on considère que le vecteur propre est constant, où :

$$\vec{u}(\vec{q}) = \vec{u}(\vec{q}_0) \quad (3.23)$$

Par contre ;

$$D(\vec{q}) = D(\vec{q}_0) + \Delta\vec{q} \frac{\partial D}{\partial q} \quad (3.24)$$

Et

$$\omega^2(\vec{q}) = \omega^2(\vec{q}_0) + \Delta\vec{q} \frac{\partial \omega^2}{\partial q} \quad (3.25)$$

On écrit l'équation (3.19) en tenant compte de ces approximations, ce qui nous donne successivement :

$$\left[D(\vec{q}_0) + \omega^2(\vec{q}_0) + \Delta\vec{q} \frac{\partial D}{\partial q} + \Delta\vec{q} \frac{\partial \omega^2}{\partial q} \right] \vec{u}(\vec{q}_0) = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\partial D}{\partial q} \vec{u} = \frac{\partial \omega^2}{\partial q} \vec{u} \quad (\text{Voir équation (3.21)}).$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \bar{u} \cdot \frac{\partial D}{\partial q} \bar{u} &= - \frac{\partial \omega^2}{\partial q} \bar{u} \cdot \bar{u} = - \frac{\partial \omega^2}{\partial q} \\ \Rightarrow \frac{\partial \omega}{\partial q} &= - \frac{1}{2\omega} \bar{u} \cdot \frac{\partial D}{\partial q} \bar{u} \end{aligned} \quad (3.26)$$

La matrice D étant connue, il est possible d'en faire la dérivée analytique, donc (3.26) nous permet de calculer la vitesse de groupe.

La forme matricielle de la dérivée est donnée par :

$$\left[\frac{\partial D}{\partial q} \right] = \begin{bmatrix} i \left(\frac{3k_1}{4} \cos \phi_y (Z - Z^{-1}) \right) & - \frac{\sqrt{3}k_1}{4} \sin \phi_y (Z + Z^{-1}) \\ - \frac{\sqrt{3}k_1}{4} \sin \phi_y (Z + Z^{-1}) & - \frac{k_1}{4} \cos \phi_y (Z - Z^{-1}) \end{bmatrix} \quad (3.27)$$

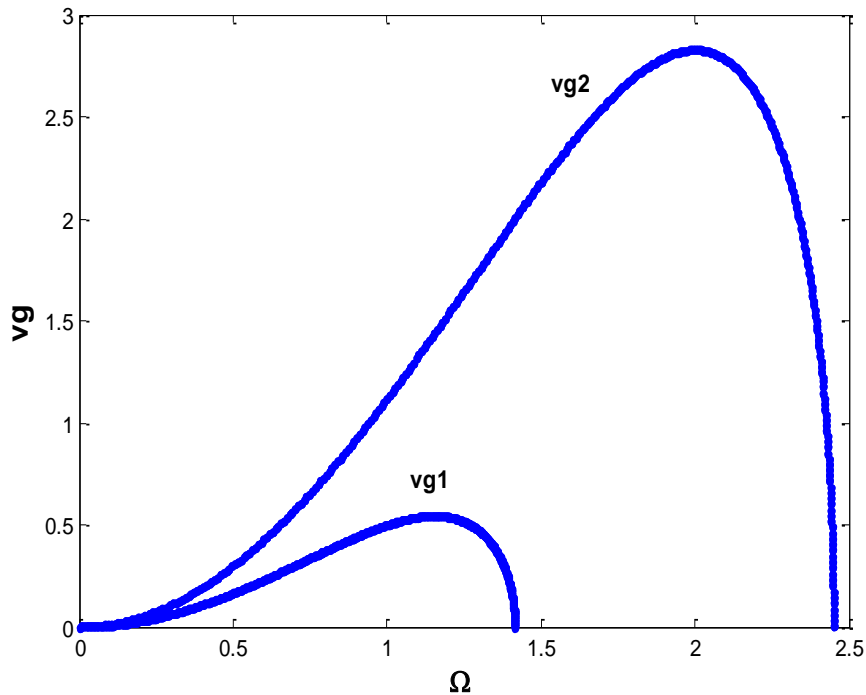


Figure (3.7) : Courbes des vitesses de groupe d'un guide d'ondes parfait d'une structure hexagonale.

Sur la figure (3.7), nous avons représenté l'allure de la vitesse de groupe v_g en fonction de la fréquence de diffusion Ω . Nous constatons que les courbes évoluent globalement avec la même allure pour les deux modes conformément aux courbes de dispersion. Notons aussi que l'étendue de chacune des plages où la vitesse $v_g \neq 0$ se rapporte bien à celle des modes propageants.

En résumé, les propriétés dynamiques d'un guide d'onde parfait du système hexagonal infini, sont étudiées en utilisant les équations de la mécanique newtonienne dans le cadre de l'approximation harmonique, des forces centrales et d'une interaction entre premiers proches voisins. Les courbes de dispersion des modes vibrationnels propageants dans les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin irréductible sont obtenues, la caractérisation de ces derniers par des facteurs de phase a contribué à l'étude de leur comportement fonctionnel en représentation à trois dimensions et a permis de déterminer les modes évanescents associés. La vitesse de groupe a été calculée dans le but de la normalisation du champ vibrationnel, que nous utiliserons ultérieurement.

Références

- [1] R. Landauer, *J. Phys. Cond. Matter.* 1, 899 (1989).
- [2] Y. Meir, S. Wingreen, *Phys. Rev. Lett.* 68, 2512 (1992).
- [3] A. Tekman and P. F. Bagwell, *Phys. Rev. B.* 48, 2553 (1993).
- [4] C. Berthod, F. Gagel and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 50, 18299 (1994).
- [5] P. Rai - Chaudhry (Editor), *Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication* (SPIE) (1996).
- [6] A. Fellay, F. Gagel, K. Maschke, A. Virlovet, A. Khater, *Phys. Rev. B* 55, 1707 (1997).
- [7] M. Belhadi, O. Rafil, R. Tigrine, A. Khater and J. Hardy, *Eur. Phys. J. B* 15, 435 (2000).
- [8] B. Gambardella, M. Blanc, L. Burgi K. Kuhnke and K. Kern, *Surf. Sci.* 449, 93 (2000).
- [9] K. Kern, H. Niehaus, A. Schatz, P. Zeppenfeld, J. Goerge and G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* 67, 855 (1991).
- [10] A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, C. Carbone and P. Gambardella, *Appl. Phys. A* 82, 385 (2006).
- [11] N. Weiss, T. Cren, M. Epple, S. Rusponi, G. Baudot, A. Tejada, V. Repain, S. Rousset, P. Ohresser, F. Cheurer, P Encok and H. Brune, *Phys. Rev. Lett.* 95, 157204 (2005).
- [12] J. N. Crain and D. T. Pierce, *Science* 7, 703 (2005).
- [13] L. Bürgi, O. Jeandupeux, A. Hirstein, H. Brune and K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* 81, 5370 (1998).
- [14] Y. Hasegawa and P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* 71, 1071 (1993).
- [15] C. Kittel, *Introduction à la Physique de l'Etat Solide* (Dundo, Paris, 1970).
- [16] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 109, 1492 (1958).
- [17] J. C. Kimball, C. Y. Fong, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. B* 23, 4946 (1981).
- [18] H. Frederich : Cristaux photoniques et plasmoniques, couplage à des émetteurs fluorescents.
Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI - INSP, (2012).
- [19] F. Gagel and Maschke, *Phys. Rev. B* 52, 2013 (1995).
- [20] R. Tigrine, A. Khater, O. Rafil and M. Belhadi, *Modern phys. Lett. B* 19, 625 (2005).
- [21] S. Nicaise, *Analyse numérique et equations aux derives partielles*, Dunod, (2000).
- [22] J. Rappaz, M. Picasso, *Introduction à l'analyse numérique*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1998).

Chapitre IV

Dynamique vibrationnelle des systèmes hexagonaux perturbés à 2D

Introduction

Les structures atomiques peuvent être perturbées par la présence des surfaces atomiques ou l'existence de défauts qu'on peut séparer en plusieurs catégories : ponctuels, linéaires et volumiques tels que : les adatoms, les adlacunes, atomes de substitution, les joints de grains, les marches monoatomiques ou polyatomiques, les crans le long de ces marches et inclusions d'atomes étrangers, etc.

Les propriétés de ces surfaces varient selon leurs structures atomiques et de leurs interactions avec les particules de leurs entourages. La présence des inhomogénéités citées précédemment, entraîne des modifications des propriétés physiques et chimiques des structures considérées [1].

La surface peut être définie aussi comme une brisure de symétrie de translation dans la direction perpendiculaire à la surface. Ceci conduit à l'obtention de nouvelles solutions de la matrice dynamique qui génère un vecteur d'onde complexe.

La surface joue un rôle important dans les échanges du système avec le milieu extérieur, c'est par son intermédiaire que se fait l'interaction et le contact avec son environnement. De plus, elle présente un grand intérêt dans le domaine de la nanotechnologie, dans les processus catalytiques, la corrosion, la métallurgie, l'aéronautique et l'optoélectronique. Par exemple, l'étude de la dynamique d'ondes vibratoires diffusées par une surface permet une analyse approfondie des propriétés vibrationnelles du guide d'ondes.

L'objectif de ce chapitre est de permettre une meilleure compréhension de certains effets dus à l'adsorption et la substitution atomiques sur les propriétés de diffusion d'ondes élastiques dans les systèmes hexagonaux 2D. Ces études sont menées en utilisant le formalisme de transport proposé par Landauer et ses collaborateurs [2-5], dans le cadre de l'approximation harmonique, des forces centrales [6], décrivant les interactions entre premiers proches voisins. La méthode adoptée pour cette étude est la méthode de raccordement décrite au chapitre II [7-19]. Dans la première partie, nous appliquerons le formalisme au cas d'adsorption d'une chaîne atomique sur une surface hexagonale en différentes positions : Top, Bridge et Hollow.

Dans la deuxième partie, nous examinons l'effet d'un défaut de substitution sur la dynamique des systèmes hexagonaux à 2D.

Partie I : Adsorption d'une chaîne d'atomes sur une surface hexagonale

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses : on distingue souvent la chimisorption et la physisorption. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. On appelle généralement « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule.

L'exemple le plus récent consiste en des couches d'atomes d'hélium adsorbés sur des surfaces solides, qui a joué un rôle fondamental dans la compréhension de la conduction de la chaleur à travers une interface solide-He liquide [20, 21]. D'autres exemples bien connus sont les cristaux bidimensionnels formés par des atomes adsorbés sur la surface des substrats cristallins. Les films de gaz adsorbés sur les plans atomiques des surfaces métalliques et sur du graphite [20, 22], servant de systèmes représentatifs pour l'étude des structures cristallines bidimensionnelles.

IV. 1. Etude de la diffusion dans un système perturbé

IV. 1. 1. Description du modèle

Le système modèle que nous étudierons dans cette partie est une structure hexagonale à 2D, dans laquelle une chaîne atomique est adsorbée en différentes positions : Top, Bridge et Hollow. Elles sont représentées, respectivement, sur les figures (4. a- c). Nous notons que les régions parfaites sont situées loin du domaine perturbé. L'interaction dans la région parfaite, entre les plus proches voisins est notée par la constante k_1 . En revanche, dans la zone perturbée, la constante élastique est notée k_1' et les interactions entre atomes de la chaîne adsorbée, sont notées k_1'' . Pour des raisons de simplicité, nous prenons la même distance interatomique a entre tous les sites adjacents dans les différentes directions cartésiennes. Afin de calculer les fréquences normalisées du système, nous avons défini les relations suivantes :

$$r_d = \frac{k_1'}{k_1}, \quad \lambda = \frac{m_{\text{Adsorbé}}}{m_{\text{carbon}}} \quad \text{et} \quad r_a = \frac{k_1''}{k_1}.$$

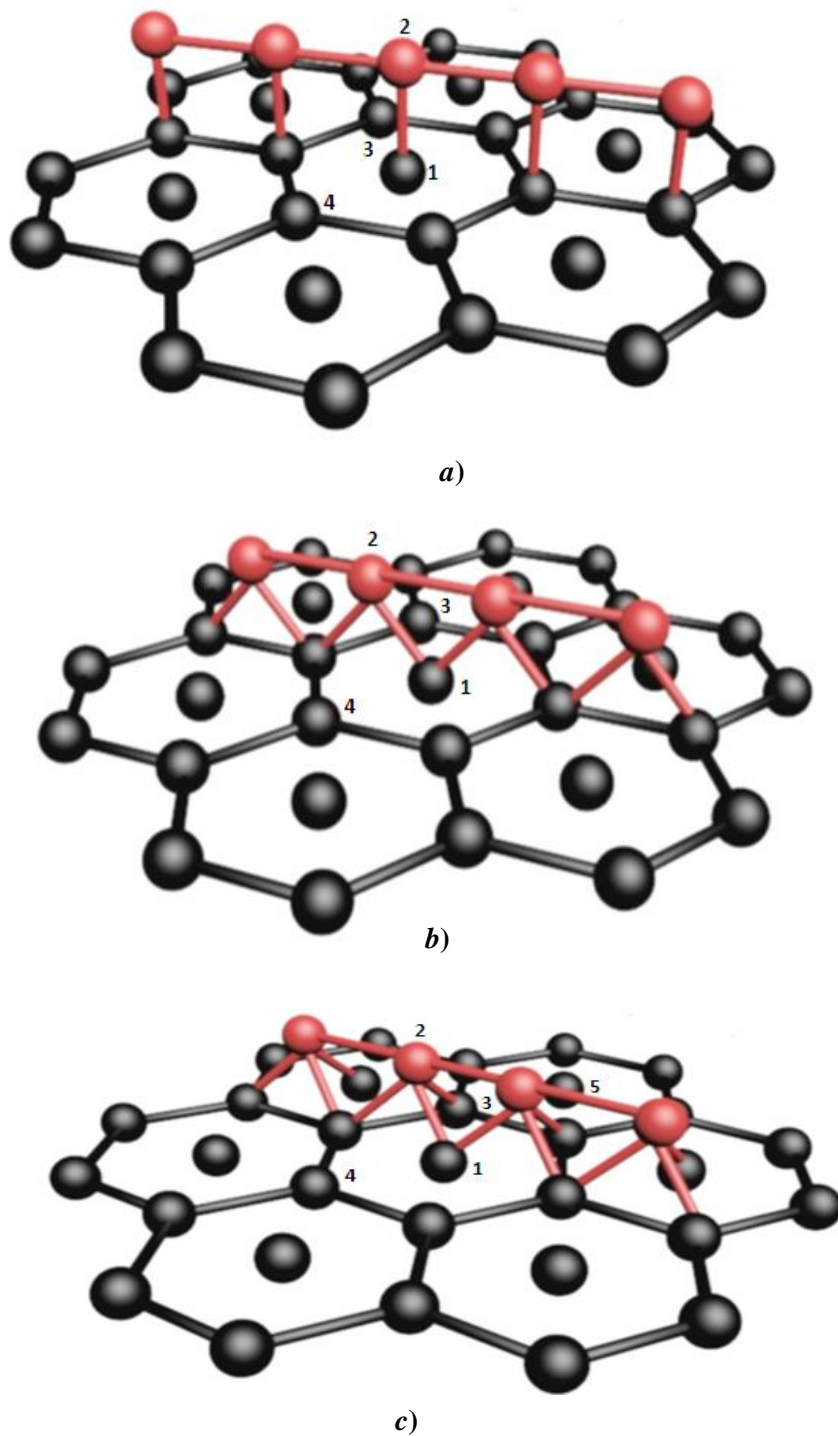


Figure 4.1 : Représentation schématique d'une structure hexagonale 2D avec une chaîne atomique adsorbée en différentes positions :
a) Top,
b) Bridge,
c) Hollow.

IV.2. Matrice dynamique du système perturbé

La matrice dynamique D du système perturbé, trouve son origine dans l'écriture des équations de mouvement des atomes situés dans la zone perturbée, ainsi que les atomes des zones de raccordement, en utilisant l'équation (2.4) défini au chapitre II. Cette dernière permet d'obtenir une matrice rectangulaire D ($m \times n$) pour laquelle il n'existe pas de valeurs et de vecteurs propres.

IV.3. Matrice de raccordement

L'objectif de cette matrice est l'obtention des valeurs et des vecteurs propres des matrices dynamiques. Elle nous permet d'établir les relations de raccordement des déplacements vibrationnels des atomes appartenant au domaine du défaut et les champs vibrationnels des modes évanescents des deux guides d'ondes parfaites. Pour cela nous allons représenter les déplacements atomiques par une combinaison linéaire des vecteurs $\{RT\}$ définissant un espace vectoriel fini en volume.

Dans ce travail, il existe deux zones de raccordement ce qui nécessite la définition de deux bases distinctes $\{R\}$ et $\{T\}$; la première sera utilisée pour l'étude du mouvement des atomes se trouvant à gauche, et la deuxième base est utilisée pour l'étude de la dynamique des atomes se trouvant à droite.

Les dimensions des vecteurs de bases définis sont liées au nombre de modes vibratoires évanescents obtenus lors de l'étude de la dynamique de la zone parfaite, ainsi $\{R\}$ et $\{T\}$ sont de dimension (02).

Pour un atome situé dans la région de raccordement à droite, on peut écrire ses déplacements vibrationnels de la manière suivante [23, 24] :

$$u'_\alpha(n_x, n_y) = \sum_{j=1}^2 Z_j^{n_x} A'(\alpha, j) T_j \quad (4.1)$$

$$u_\alpha(n_x, n_y) = \sum_{i=1}^2 Z_i^{n_x} A(\alpha, j) R_i \quad (4.2)$$

R_i : est le vecteur unitaire qui caractérise les modes évanescents i dans la base $\{R\}$ de l'espace des phases.

T_j : est le vecteur unitaire qui caractérise les modes évanescents j dans la base $\{T\}$ de l'espace des phases.

α : est l'une des deux directions (ox) ou (oy).

A et A' : sont les poids pondérés associés aux différents modes évanescents déterminés à l'aide des vecteurs propres issus de l'étude de la matrice de la zone parfaite [7-9].

Le vecteur des déplacements atomiques de la zone du défaut est noté $|u\rangle$, se décompose en deux parties :

$$|u\rangle = \begin{bmatrix} |irr\rangle \\ |rac\rangle \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

- la partie $|irr\rangle$ est constituée des déplacements des sites irréductibles formants la zone nanostructurée.

$\text{Dim}(|irr\rangle) = \text{nombre d'atomes de la zone nanostructurée fois 2 degrés de libertés par atome.}$

- la partie $|rac\rangle$ est composée des déplacements des deux zones de raccordement (gauche et droite).

$\text{Dim}(|rac\rangle) = \text{nombre d'atomes de raccordement fois 2 degrés de libertés par atome.}$

On peut alors écrire la matrice de raccordement des atomes à l'aide de l'expression suivante :

$$|u\rangle = \begin{bmatrix} |irr\rangle \\ |rac\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_d & 0 & 0 \\ 0 & R_1 & 0 \\ 0 & 0 & R_2 \\ 0 & R_3 & 0 \\ 0 & 0 & R_4 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} |irr\rangle \\ |T\rangle \\ |R\rangle \end{bmatrix} = [R] \cdot \begin{bmatrix} |irr\rangle \\ |T\rangle \\ |R\rangle \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

Où : I_d est une matrice identité. Sa taille dépend du nombre d'atomes irréductibles multiplié par le nombre de degrés de libertés par site.

R_1, R_2, R_3 et R_4 : sont des sous matrices carrées, elles dépendent du nombre de modes propageants du système parfait, leurs dimensions sont (2×2) . Ces dernières sont exprimées en fonctions des Z_i (Z_1, Z_1^{-1}) et des poids pondérés associés aux modes (cofacteurs).

R : est appelée matrice de raccordement, ses dimension sont $(n \times m)$.

Le produit de la matrice D obtenue en (4.2) par la matrice R donne une matrice carrée $S(m \times m)$.

$$[D(m \times n)].[R(n \times m)]. \begin{bmatrix} |irr\rangle \\ |T\rangle \\ |R\rangle \end{bmatrix} = [S(m \times m)]. \begin{bmatrix} |irr\rangle \\ |T\rangle \\ |R\rangle \end{bmatrix} = 0 \quad (4.5)$$

Les états vibrationnels induits par l'existence d'une chaîne atomique seront déterminés par la relation de compatibilité suivante :

$$\det([S(m \times m)]) = 0 \quad (4.6)$$

IV. 4. La diffusion phononique en présence des inhomogénéités

Nous considérons un mode de phonon propageant i ($|Z_i| = 1$) qui se déplace de gauche à droite, l'onde résultante diffusée par la présence de la chaîne adsorbée se décompose en deux parties : l'une transmise (se propage dans la partie droite) et l'autre réfléchi (se propage dans le côté gauche).

Cela donne naissance à un champ vibrationnel de déplacement dans les deux demi -systèmes.

Les déplacements atomiques dans une direction donnée à gauche du défaut peuvent s'exprimer comme la superposition de l'onde incidente avec les modes propres de vibration du guide d'ondes parfaites à la même fréquence :

$$u_{\alpha}(n_x, n_y) = A(\alpha, i).[Z(i)]^{n_x} + \sum_{i'=1}^2 [Z(i')]^{-n_x} . R_{i'}. A(\alpha, i') \quad (4.5)$$

Avec $n_x < 0$.

De la même façon, les déplacements atomiques à droite s'expriment par :

$$u'_{\alpha}(n_x, n_y) = \sum_{j=1}^2 [Z(j)]^{n_x} . T_{ij} . A'(\alpha, j) \quad (4.6)$$

Avec $n_x > 0$.

$R_{ii'}$ et T_{ij} sont des quantités physiques reliées, respectivement, aux coefficients de réflexion et de transmission selon les différents modes [7-9].

Les coefficients de transmission t_{ij} et de réflexion $r_{ii'}$ peuvent être calculés en prenant soin de les normaliser à l'aide des vitesses de groupe. Ceux-ci assurent la conservation de l'énergie et l'unitarité de la somme des parties réfléchi et transmise.

Pour une onde provenant de la gauche et allant vers la droite selon un mode propre i :

$$\begin{cases} r_{ii'} = \frac{v_{i'}}{v_i} |R_{ii'}|^2 \\ t_{ij} = \frac{v_j}{v_i} |T_{ij}|^2 \end{cases} \quad (4.7)$$

Où : v_i représente la vitesse de groupe du mode propre i . Elle est nulle pour les modes évanescents dans les deux guides d'ondes parfaites situées de part et d'autre.

IV. 5. Résultats obtenus

Les résultats numériques de notre étude sont obtenus à l'aide des programmes de simulations numériques élaborés par notre propre équipe de recherche. Nous avons calculé et présenté pour chaque position de la chaîne atomique adsorbée sur une surface hexagonale les coefficients de transmission et de réflexion d'onde incidente traversant la chaîne de gauche à droite, les conductances phononiques, les densités spectrales ainsi que les densités d'états pour les différents sites irréductibles de la zone nanostructurée.

Coefficients de transmission et de réflexion

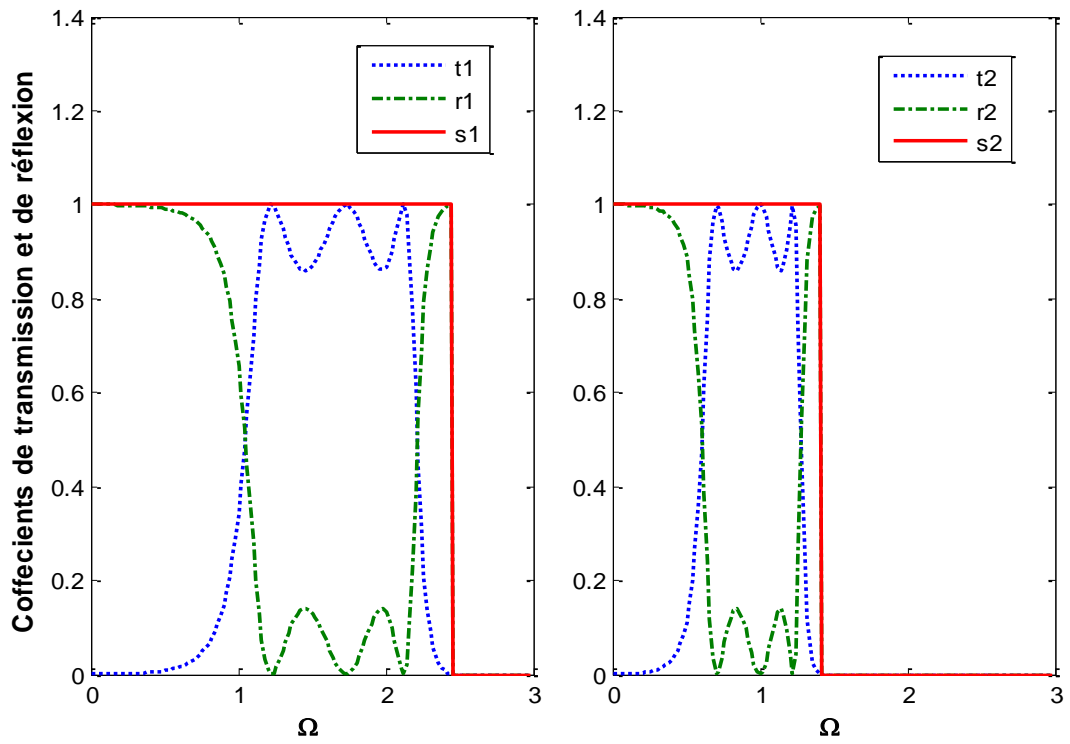


Figure 4.2.a

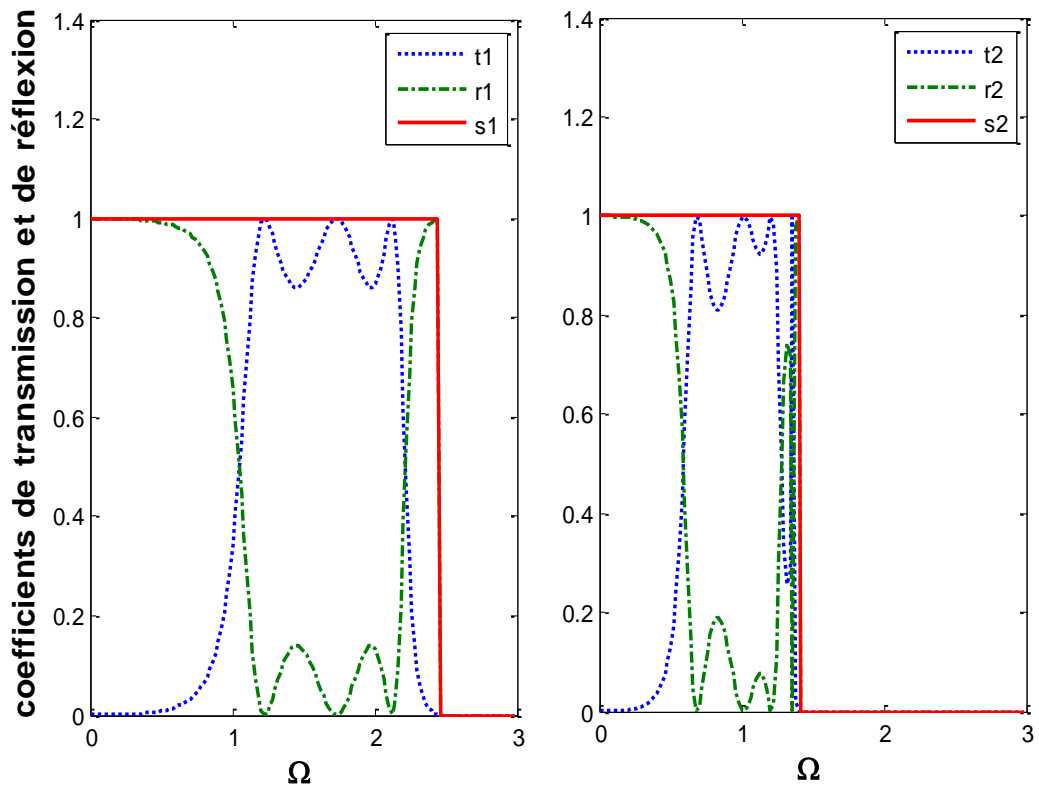


Figure 4.2.b

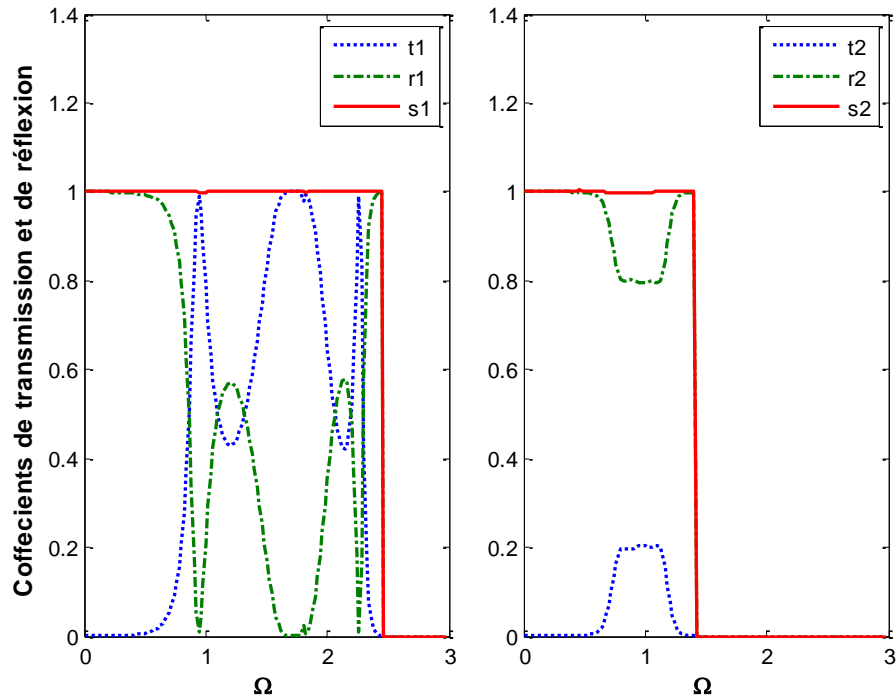


Figure 4.2.c

Figure 4.2 : Coefficients de transmission et de réflexion de la chaîne atomique adsorbée sur une surface hexagonale 2D en différentes positions :

- a) - position Top,
- b) - position Bridge,
- c) - position Hollow.

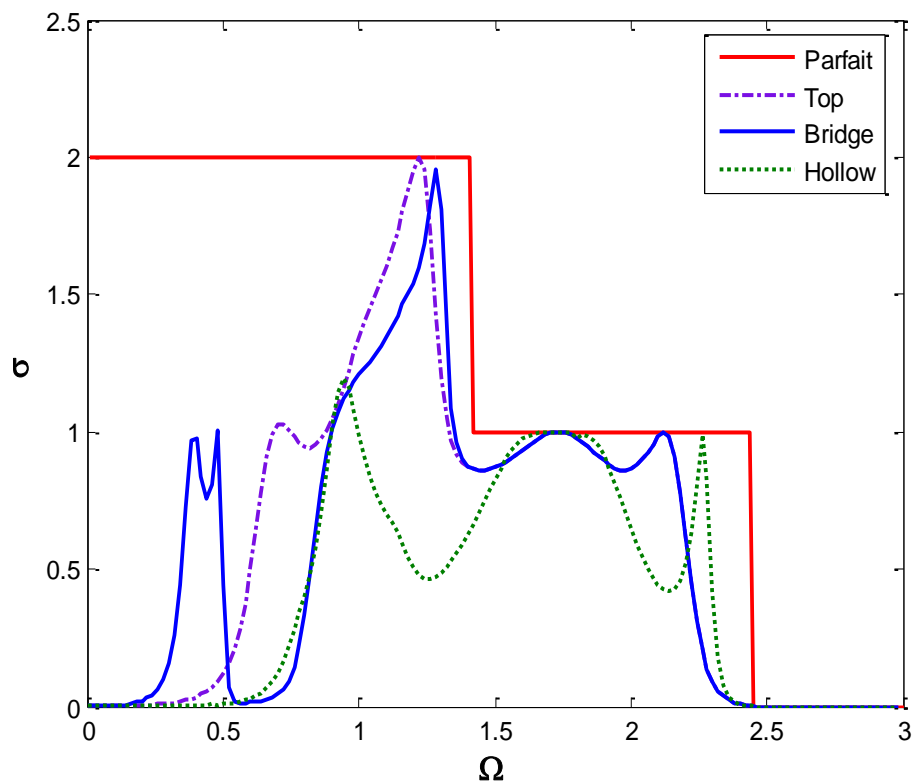


Figure 4.3 : Transmittance phononique de la chaîne atomique adsorbée sur une surface hexagonale 2D en différentes positions.

Densités spectrales phononiques

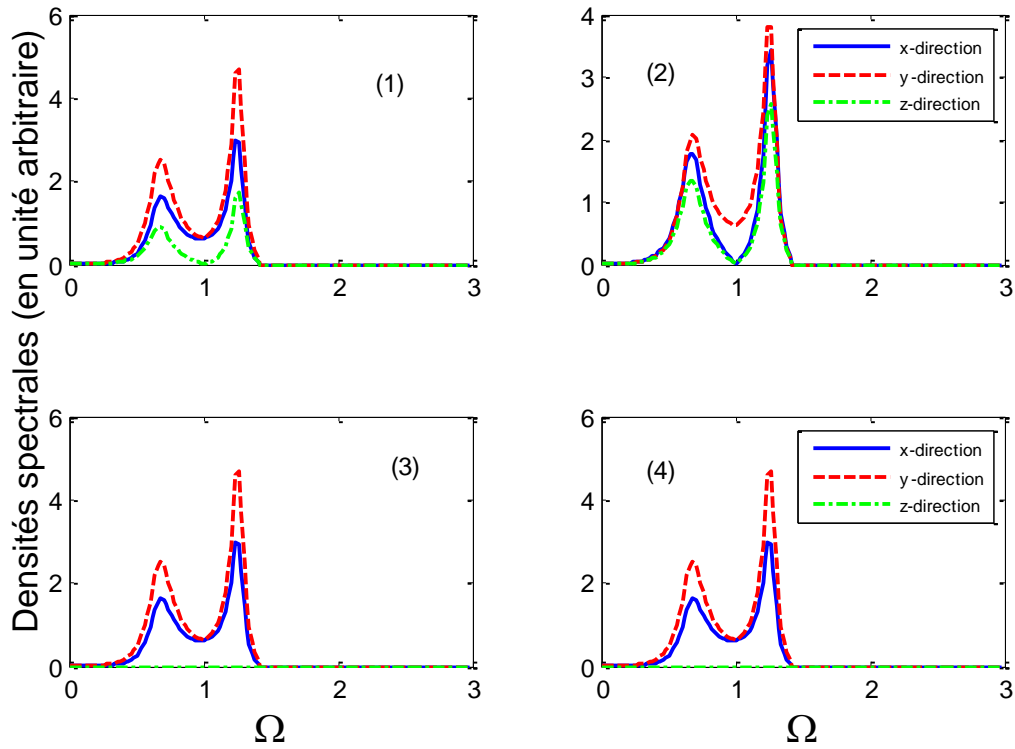


Figure 4.4.a

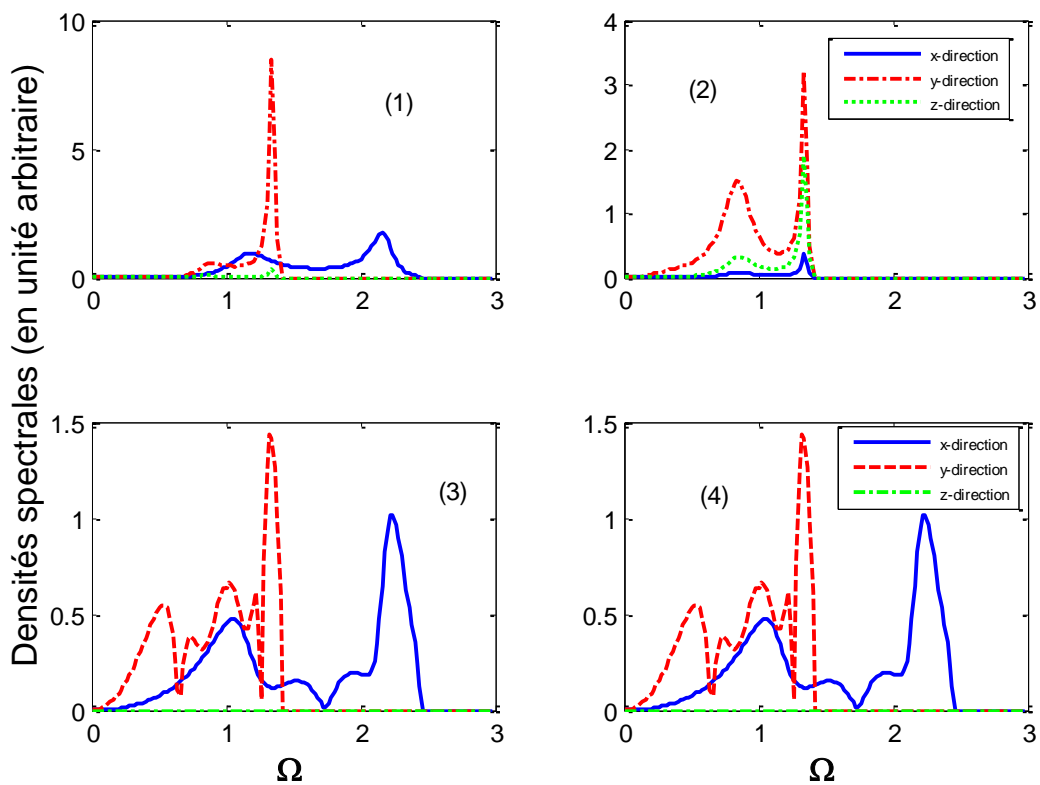


Figure 4.4.b

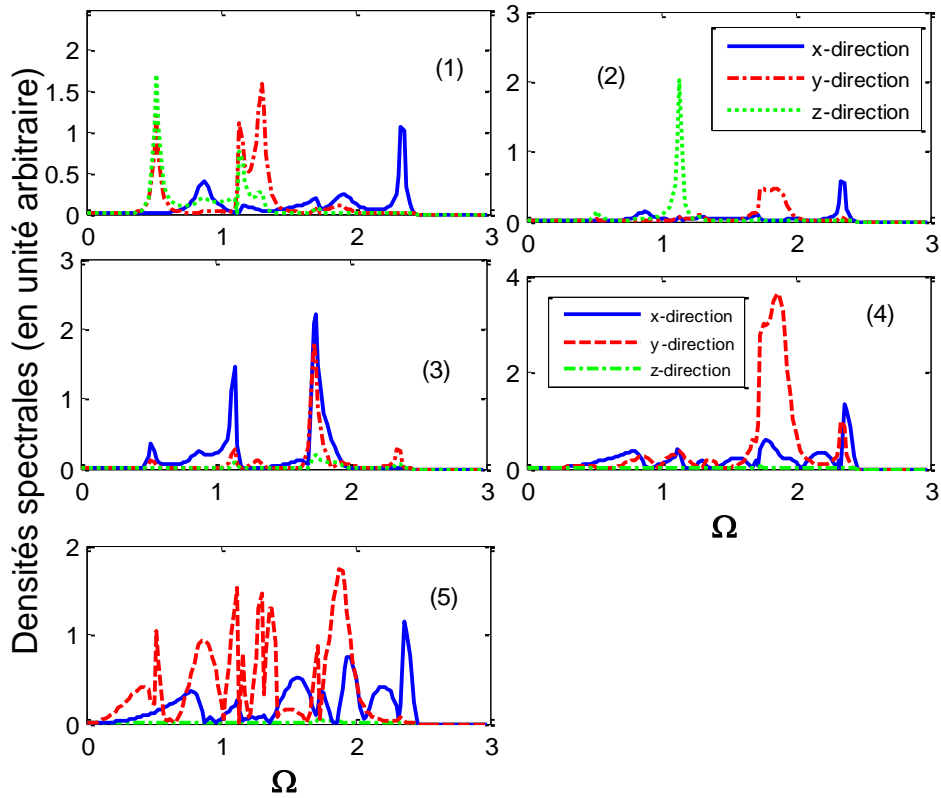


Figure 4.4.c

Figure 4.4 : Courbes des densités spectrales de la chaîne atomique adsorbée sur une surface hexagonale 2D en différentes positions :
 a) - position Top,
 b) - position Bridge,
 c) - position Hollow.

Densités d'états phononiques

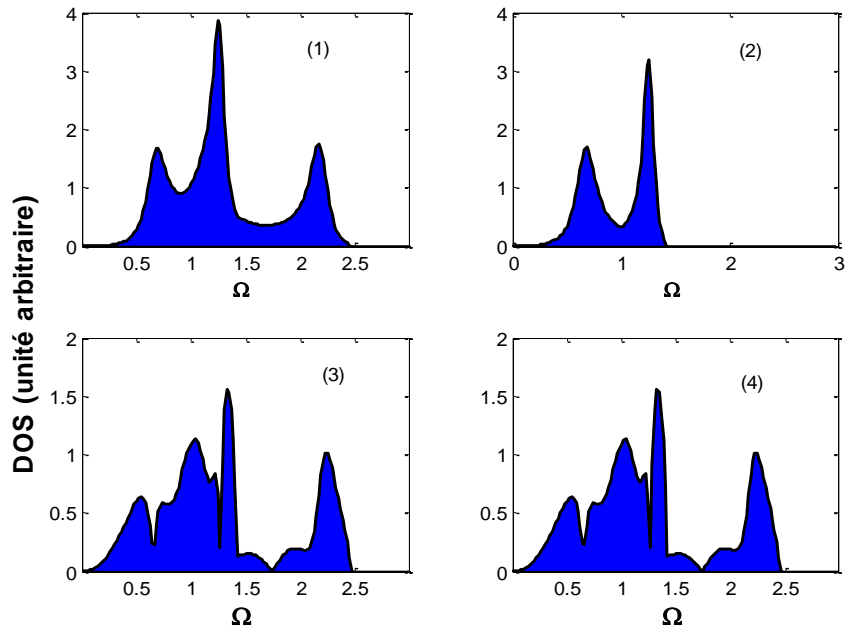


Figure 4.5.a

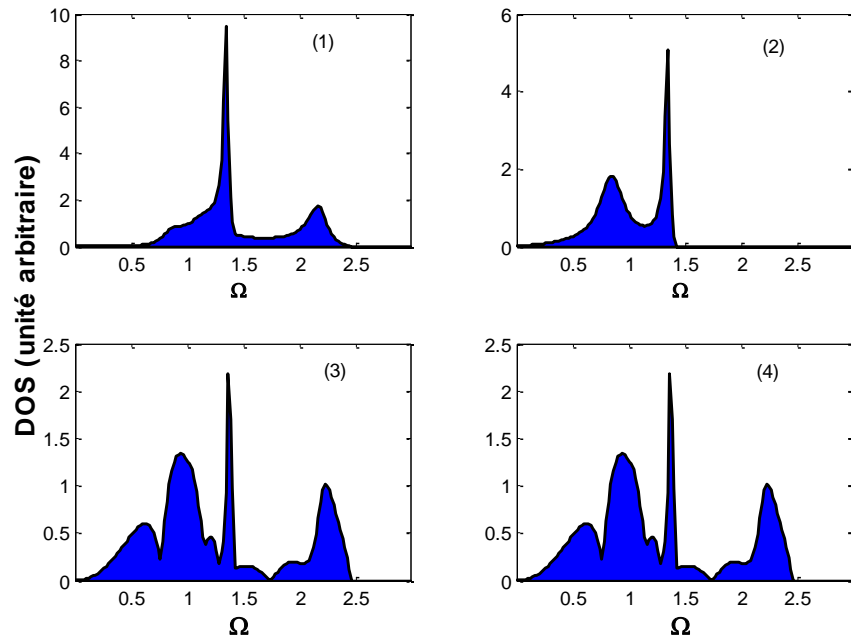


Figure 4.5.b

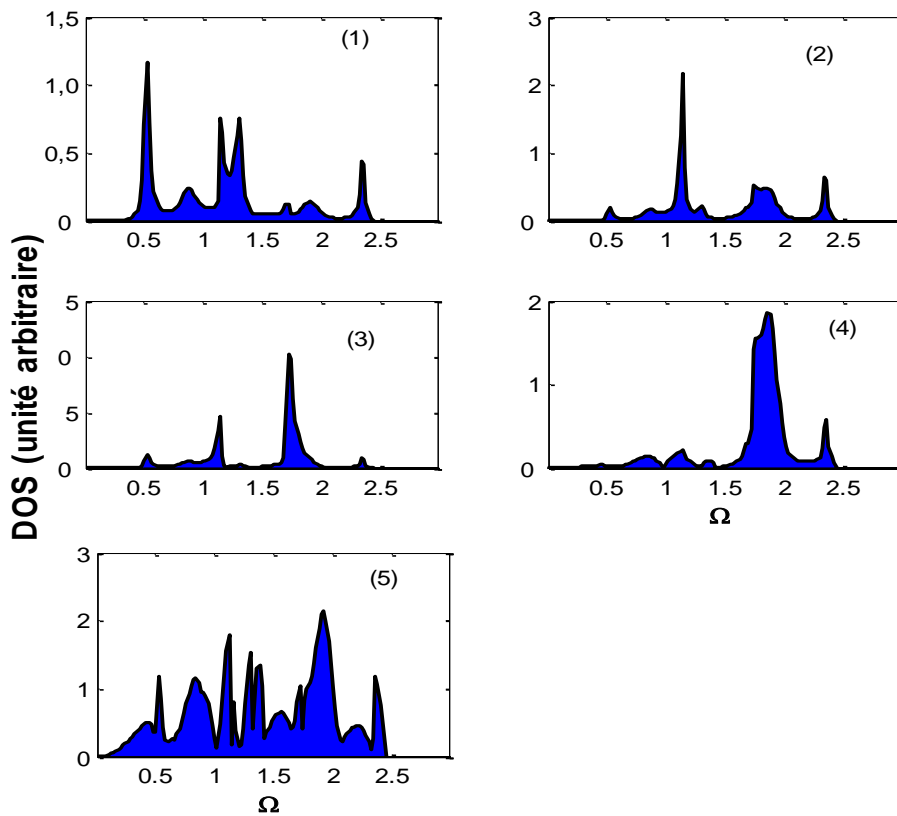


Figure 4.5.c

Figure 4.5 : Courbes des densités d'états de la zone perturbée :
 a) position Top, b) position Bridge, c) position Hollow.

VI. 6. Discussions et interprétations

- *Coefficients de transmission et de réflexion*

Les résultats numériques relatifs aux coefficients de transmission et de réflexion en fonction des fréquences normalisées Ω sont tracés sur les figures (4.2a, 4.2b et 4.2c) pour les trois possibilités de la chaîne adsorbée sur une surface hexagonale 2D (Top, Bridge et Hollow). Nous avons montré au chapitre III, l'existence de deux modes de vibration transversal et longitudinal que nous avons numéroté respectivement par (1) et (2) de bas en haut. Ces derniers sont obtenus lors de l'étude dynamique du système parfait. On note que les courbes existent sur la totalité du domaine de la plage de propagation, là où les vitesses de groupe sont non nulles $\Omega \in [0, 2.5]$ pour les trois configurations étudiées.

La relation théorique bien connue entre les coefficients de transmission et de réflexion $t + r = 1$ est vérifiée. Cette condition a été utilisée pour contrôler la validité de nos résultats numériques.

Dans les trois configurations d'adsorption de la chaîne atomique, sur une surface hexagonale, les courbes de transmission et de réflexion présentent plusieurs oscillations. Ces dernières sont identifiées comme étant des résonances de type Fano, elles sont le résultat de l'interaction entre le continuum et les états résonants autour de la chaîne atomique adsorbée.

En particulier, pour la position Top, les trois caractéristiques (pics) observées sur les spectres de transmission pour chaque mode de propagation correspondent aux fréquences $\Omega_{\max} = 1.22, 1.74$ et 2.12 pour le mode 1, et $\Omega_{\max} = 0.70, 1.00$ et 1.22 pour le mode 2, sont attribués à des résonances de Fano. D'une manière similaire, les résultats numériques des diffusions correspondantes pour les deux autres positions de la chaîne atomique adsorbée, à savoir Bridge et Hollow sont présentés, respectivement, sur les figures (4.2b et 4.2c). Les résultats montrent certaines caractéristiques générales, ainsi que quelques comportements spécifiques des phonons, pour chaque position de la nanostructure. A noter que la position Hollow ne présente pas de résonance de Fano pour le mode 2. La transmission du mode propageant est partielle dans son intervalle de propagation. En revanche, pour la position Bridge, les courbes de transmission et de réflexion ne présentent aucune particularité dans le premier mode par rapport à la position Top, sauf l'apparition d'un nouveau pic qui correspond à une fréquence $\Omega_{\max} = 1.36$ pour le mode 2.

Conductance phononique

La conductance phononique, définie au chapitre II, correspond à la somme des coefficients de transmission individuels du système se propageant à une fréquence Ω donnée. Elle est appelée

aussi la transmittance du système. La conductance phononique présente l'inconvénient de perdre l'information sur l'apport de chaque mode.

Sur la figure (4.3), nous avons tracé, pour les trois configurations de positionnement de chaîne atomique adsorbée sur la surface hexagonale, l'allure des conductances des phonons $\sigma(\Omega)$, en fonction de l'énergie de diffusion Ω . Nous avons représenté aussi celle du guide d'ondes parfait sur la même courbe pour faire une comparaison et noter directement les différentes modifications induites par l'existence de la chaîne atomique adsorbée. Pour le guide d'ondes parfait, $\sigma(\Omega)$ est un entier et donne le nombre de modes propageants à la fréquence considérée. L'écart entre $\sigma(\Omega)$ et sa valeur effective donne une mesure de la réflexion causée par la diffusion élastique sur le domaine propre du défaut.

On remarque sur la courbe de conductance phononique des oscillations complexes. Elles sont dues aux multiples réflexions sur les bords de défaut. Nous retrouvons également les pics de résonance respectifs exactement aux mêmes positions trouvées sur les figures des coefficients de réflexions et transmissions. Le nombre des fluctuations (résonances de Fano) dépend de la position de la chaîne atomique adsorbée par une surface hexagonale, ce qui explique le nombre le plus élevé de pics. Notons aussi que ces derniers se déplacent vers les hautes fréquences en fonction de la position.

On remarque aussi, que les spectres de la conductance phononique commencent par des valeurs nulles à basses fréquences (Ω tendent vers zéro), fluctuent pour les valeurs intermédiaires de Ω et décroît avec l'augmentation de l'énergie de diffusion et devient alors nulle à la limite de la zone de Brillouin. En outre, en comparant entre les spectres de transmittance des deux positions (Top et Bridge), nous constatons que la sensibilité du système à la propagation des ondes élastiques dans la présence de la chaîne atomique adsorbée a un comportement similaire, dans les intervalles de fréquences $\Omega \in [0, 0.50]$ et $[1.40, 2.45]$, mais a une différence significative dans l'intervalle $[0.5, 1.40]$. Ceci est probablement dû à la dynamique du système qui n'est pas limité à la direction longitudinale.

Densités spectrales phononiques

Pour avoir accès aux densités spectrales et aux densités d'états des différents sites au voisinage du défaut, nous avons utilisé le formalisme des fonctions de Green basés sur les équations (2.21- 2.23), que nous avons données précédemment au chapitre II. Le calcul numérique est effectué pour les trois possibilités de positionnement de la chaîne atomique,

adsorbée par une surface hexagonale 2D, pour les sites irréductibles notés (1), (2), (3), (4) en positions Top et Bridge, et par (1), (2), (3), (4), (5) en positions Hollow.

L'évolution des courbes des densités spectrales des différents atomes constituant le minimum des sites nécessaires à la description de la dynamique de la zone de défaut suivant les trois directions cartésiennes (ox , oy et oz) sont exprimées en unités arbitraires, en fonction de la fréquence normalisée Ω dans la zone de Brillouin. Les résultats des différents sites atomiques sont présentés sur les figures (4.4a), (4.4b) et (4.4c).

Les spectres montrent des oscillations qui s'étalent sur une plage de fréquence de $0 \leq \Omega \leq 3$. En effet, cet intervalle correspond au domaine de la fréquence des bandes de la structure parfaite. On remarque que la nature, le nombre, la hauteur et la largeur des pics dépendent fortement des paramètres du système et de la position de la chaîne atomique adsorbée. Dans le cas où la chaîne atomique adsorbée est en position Top, tout les sites atomiques présentent des oscillations collectives aux fréquences $\Omega = 0.68$ et $\Omega = 1.26$. Cette dernière se déplace vers les hautes fréquences en changeant de direction. Ces oscillations sont dues au couplage entre les états localisés au voisinage de la chaîne adsorbée et ceux du continuum.

D'après les courbes des densités spectrales, les oscillations sont plus importantes suivant la direction (oy) que suivant les deux directions (ox et oz). Ceci s'explique par la position de l'inhomogénéité examinée.

Comme prévu, certains sites atomiques de la nanostructure, ayant le même environnement, ont le même spectre de vibration. Ces résultats sont conformes aux effets évidents de symétrie. En présence d'une chaîne atomique déposée à la surface hexagonale, les spectres des densités spectrales subissent une modification qui dépend de la position de la chaîne et des paramètres élastiques du système.

Densités d'états phononiques

Les densités d'états sont calculées en fonction de la fréquence normalisée Ω et pour un angle d'incidence $\phi_y = 0$, dans les trois possibilités de la chaîne adsorbée, Top, Bridge et Hollow, par une surface hexagonale 2D et pour les différents sites irréductibles, que nous avons numérotés sur les figures 4.1a, 4.1b et 4.1c.

On remarque, pour les trois cas étudiés que les densités d'états sont données en unités arbitraires et sont définies sur l'intervalle de fréquence qui correspond à celui de la courbe de dispersion. Pour chaque site, nous avons analysé les trois possibilités de positionnement de la chaîne atomique adsorbée sur la surface hexagonale.

Sites atomiques	Position Top	Position Hollow	Position Bridge
(1)	$\Omega = 0.66$ (1.59) $\Omega = 1.24$ (3.87) $\Omega = 2.16$ (1.75)	$\Omega = 0.52$ (1.17) $\Omega = 1.14$ (0.75) $\Omega = 1.30$ (0.76) $\Omega = 2.36$ (0.41)	$\Omega = 1.34$ (4.74) $\Omega = 2.16$ (0.87)
(2)	$\Omega = 0.68$ (1.70) $\Omega = 1.26$ (3.18)	$\Omega = 1.41$ (2.15) $\Omega = 1.76$ (0.51) $\Omega = 2.34$ (0.64)	$\Omega = 0.84$ (0.90) $\Omega = 1.34$ (2.54)
(3)	$\Omega = 0.54$ (0.64) $\Omega = 1.02$ (1.13) $\Omega = 1.32$ (1.56) $\Omega = 2.22$ (1.01)	$\Omega = 1.14$ (1.86) $\Omega = 1.72$ (4.06)	$\Omega = 0.62$ (0.60) $\Omega = 0.94$ (1.33) $\Omega = 1.36$ (2.18) $\Omega = 2.22$ (1.01)
(4)	$\Omega = 0.54$ (0.64) $\Omega = 1.02$ (1.13) $\Omega = 1.32$ (1.56) $\Omega = 2.22$ (1.01)	$\Omega = 1.88$ (1.83) $\Omega = 2.36$ (0.57)	$\Omega = 0.62$ (0.60) $\Omega = 0.94$ (1.33) $\Omega = 1.36$ (2.18) $\Omega = 2.22$ (1.01)
(5)	Pas de pics	$\Omega = 0.52$ (1.17) $\Omega = 0.84$ (1.15) $\Omega = 1.12$ (1.78) $\Omega = 1.30$ (1.53) $\Omega = 1.38$ (1.35) $\Omega = 1.92$ (2.15) $\Omega = 2.36$ (1.19)	Pas de pics

Tableau 4.1 : Fréquences des différents pics et leurs hauteurs en unité arbitraire.

Comme prévu, plusieurs pics correspondant aux résonances de Fano dépendent fortement des positions des sites atomiques de la zone perturbée. Notons que leur présence dans différentes courbes de la densité d'état est induite par l'interaction entre les modes propageants du système et les modes localisés. Leur nombre et leur fonction varient sensiblement avec les positions des chaînes atomiques adsorbées, les paramètres du système modèle et les énergies incidentes.

Les densités d'états présentent un ensemble de pics de résonances qui s'étend sur un intervalle de fréquences $0 \leq \Omega \leq 3$, leurs répartitions sur le spectre de vibrations sont résumées dans le tableau (4.1). Dans ce dernier, nous avons indiqué les positions et les hauteurs des pics dans le spectre vibratoire en unités arbitraires, elles sont comparables le long de chaque rangée (ligne).

La différence dans les caractéristiques des allures est liée au comportement atomique d'un site par rapport à un autre. Cette situation confirme l'importance de la position de la chaîne absorbée sur les états localisés et ses spectres (DOS) vibratoires associées.

En outre, la position du pic observé dans l'intervalle de fréquence $1,00 \leq \Omega \leq 1,50$, est relativement invariante par changement de position de la chaîne atomique adsorbée. De plus, ce pic est interprété comme une oscillation collective des atomes qui constituent des sites irréductibles.

Partie II : effet d'un défaut de substitution

Les systèmes cristallins réels ne sont jamais parfaits. Ils présentent toujours de nombreux défauts. Ces défauts sont soit présents à l'équilibre thermique ou non, soit introduits (volontairement ou non) lors de la fabrication du matériau ou encore lors de leurs utilisations. Les propriétés physiques et chimiques macro- et microscopiques des systèmes (élasticité, plasticité, fragilité, stabilité, mobilité, etc.) sont très souvent directement reliées à la présence et à la nature de ces défauts. L'étude des défauts dans les métaux est, par conséquent, un vaste et complexe domaine de recherche en métallurgie et plus généralement en physique du solide. Nous rappelons que les défauts sont classés selon le nombre de dimensions de l'espace qui les définissent. De plus, ils possèdent une énergie propre qui gouverne leur apparition et leur agencement dans le cristal. On peut citer à titre d'exemple, *les défauts ponctuels* qui ont une taille de l'ordre de la distance interatomique.

Il existe trois type de défauts ponctuels : les lacunes, les interstitiels et les atomes en substitution. Une illustration est donnée sur le schéma de la fig. (4.6). La présence de ces défauts entraîne une distorsion locale du réseau cristallin (perturbation de la périodicité cristalline) et engendre un champ de contrainte dans un volume du cristal supérieur à celui du défaut lui-même.

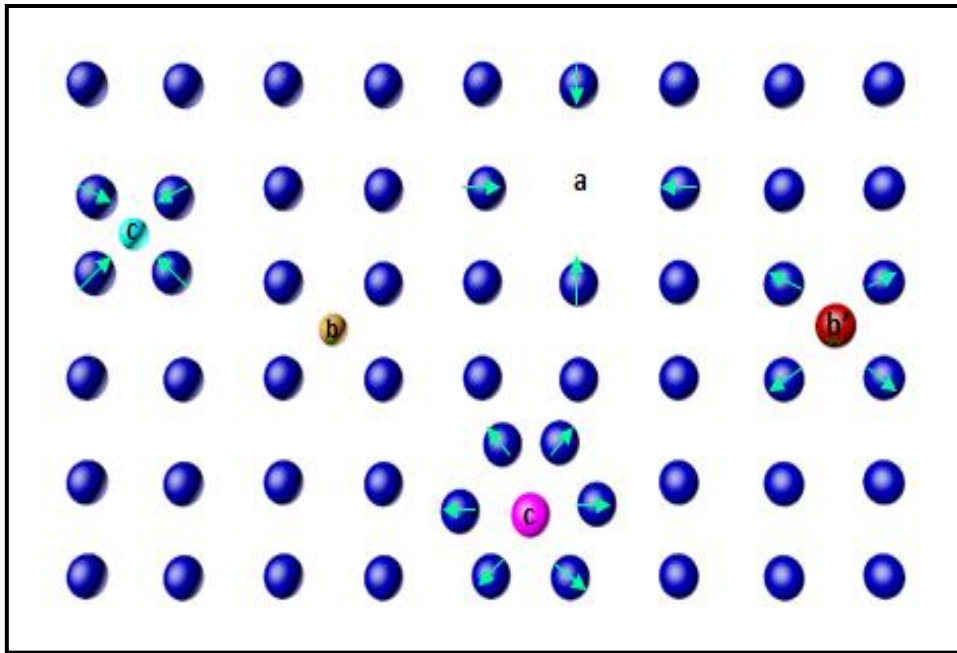


Figure 4.6 : Type de défauts ponctuels dans les cristaux :
 (a) lacune, (b) atome étranger interstitiel, (b') auto-interstitiel et
 (c) atomes étrangers en substitution.

Les lacunes

Elles correspondent à un site atomique inoccupé dans la structure. Les lacunes jouent un rôle fondamental dans la diffusion à l'état solide qui engendre des déplacements d'atomes sur de longues distances et elles sont engendrées par les traitements thermiques.

Les interstitiels

Ce sont des atomes qui s'insèrent dans les espaces vides du réseau cristallin. Si l'atome en insertion est lui-même un atome de réseau cristallin, on parle d'auto-interstitiel. Les défauts interstitiels jouent un grand rôle dans la constitution des alliages.

Les défauts de substitution

Ils correspondent à la présence d'un atome étranger qui se place à un nœud du réseau cristallin. Ce type de défauts joue également un rôle important dans la constitution des alliages.

Dans la suite de cette partie, on s'intéressera à l'étude d'un défaut de substitution, afin de relever l'effet de la masse de l'atome perturbateur sur la dynamique vibrationnelle d'une surface hexagonale à 2D.

IV. II. 1. Description du modèle

Le système modèle est représenté sur la figure (4.7). Il définit une structure hexagonale 2D, dans laquelle l'un de ces atomes est remplacé par un atome étranger (substitution). L'interaction dans la région parfaite, entre les plus proches voisins est donnée par la constante k_1 . Par contre, dans la zone perturbée, la constante élastique est notée k_1' .

Afin de calculer les fréquences normalisées dans le système, nous avons défini les relations

suivantes : $r_d = \frac{k_1'}{k_1}$ et $\lambda = \frac{m_{substitution}}{m_{carbon}}$.

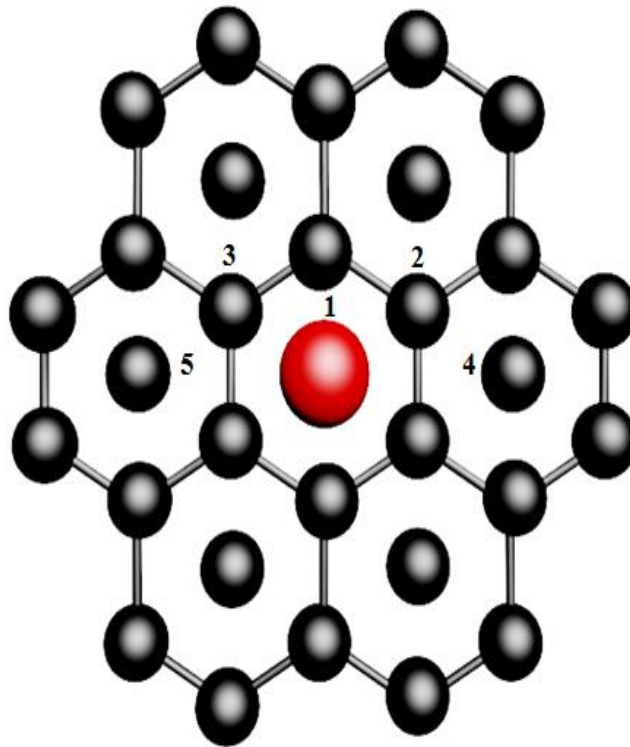
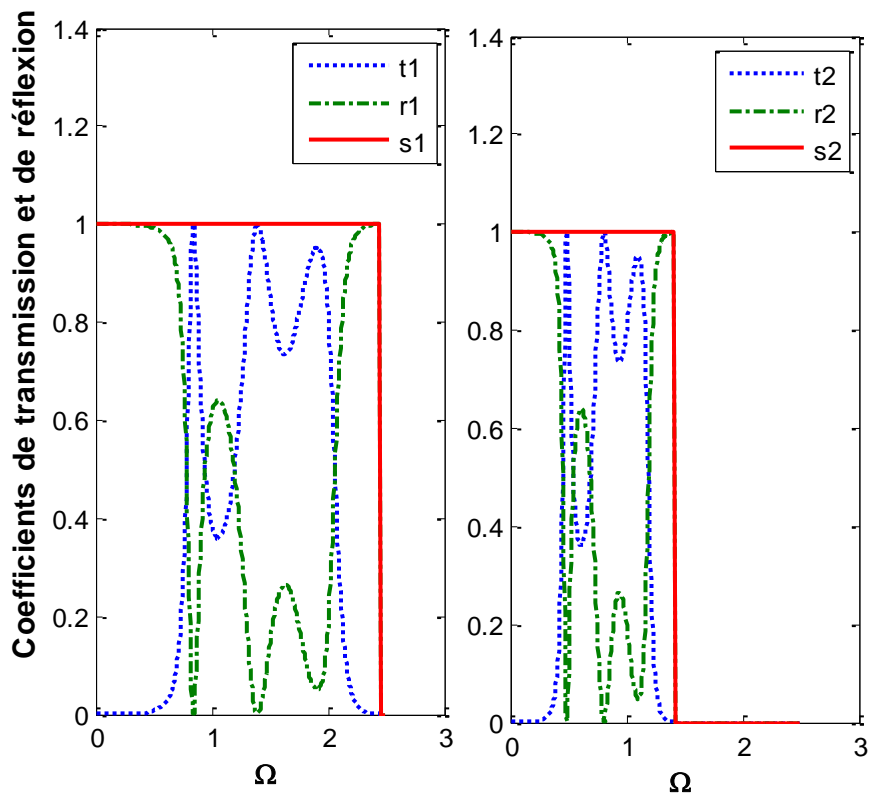


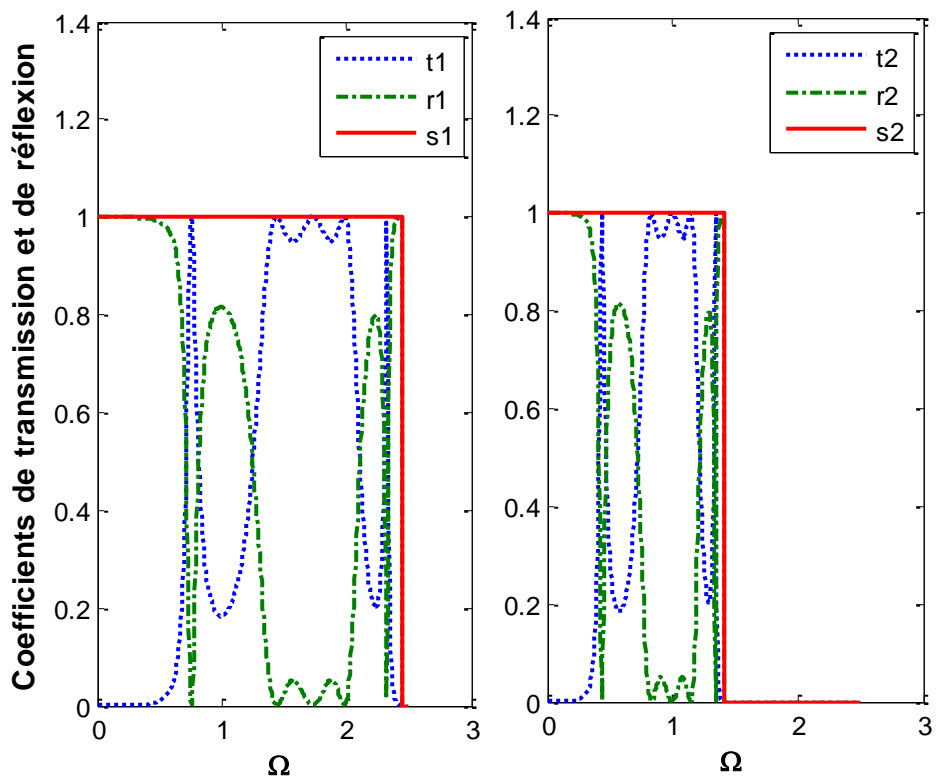
Figure 4.7 : Défaut de substitution.

IV. II.1. Résultats obtenus

a) $m_d < m$



b) $m_d = m$



c) $m_d > m$

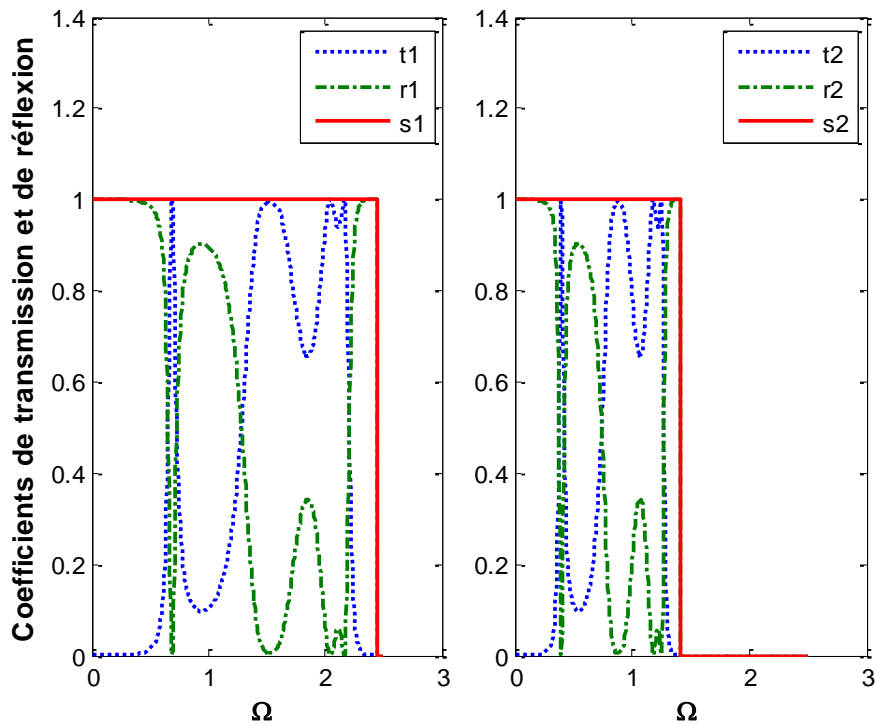


Figure 4.8 : Coefficients de transmission et de réflexion dans les deux modes, en fonction de Ω , pour les trois possibilités indiquées sur chaque figure. (a) léger, (b) homogène et (c) lourd.

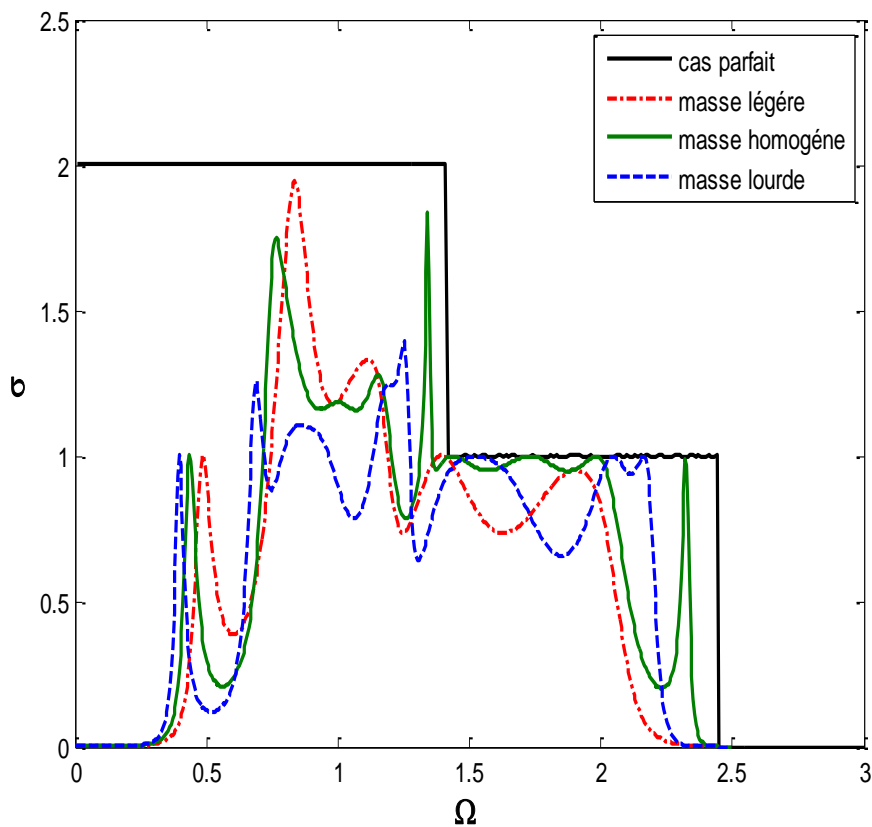
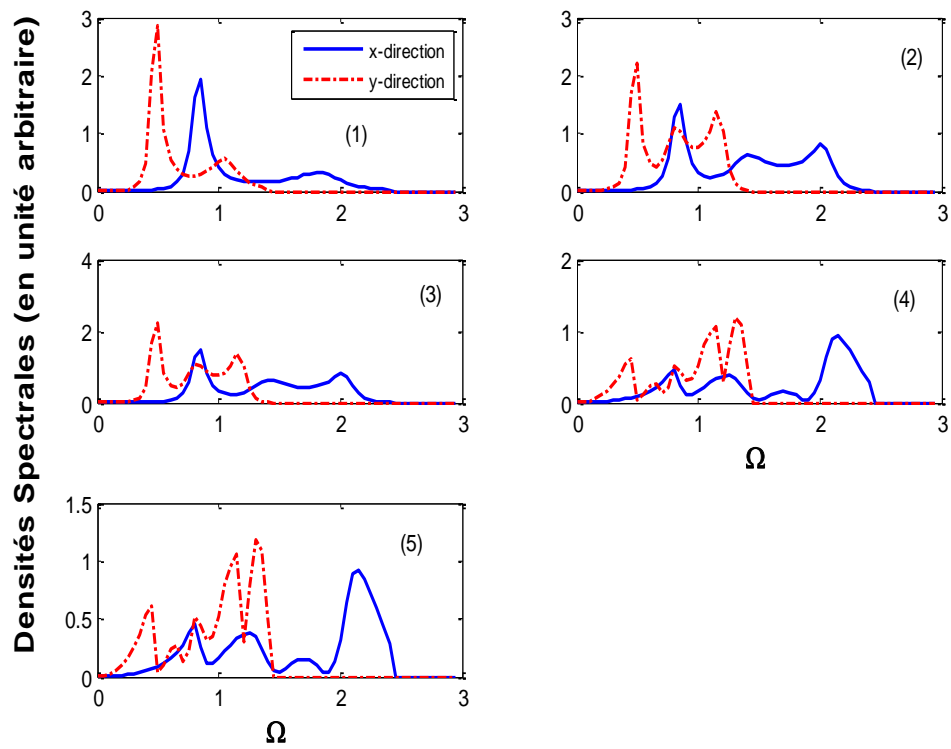
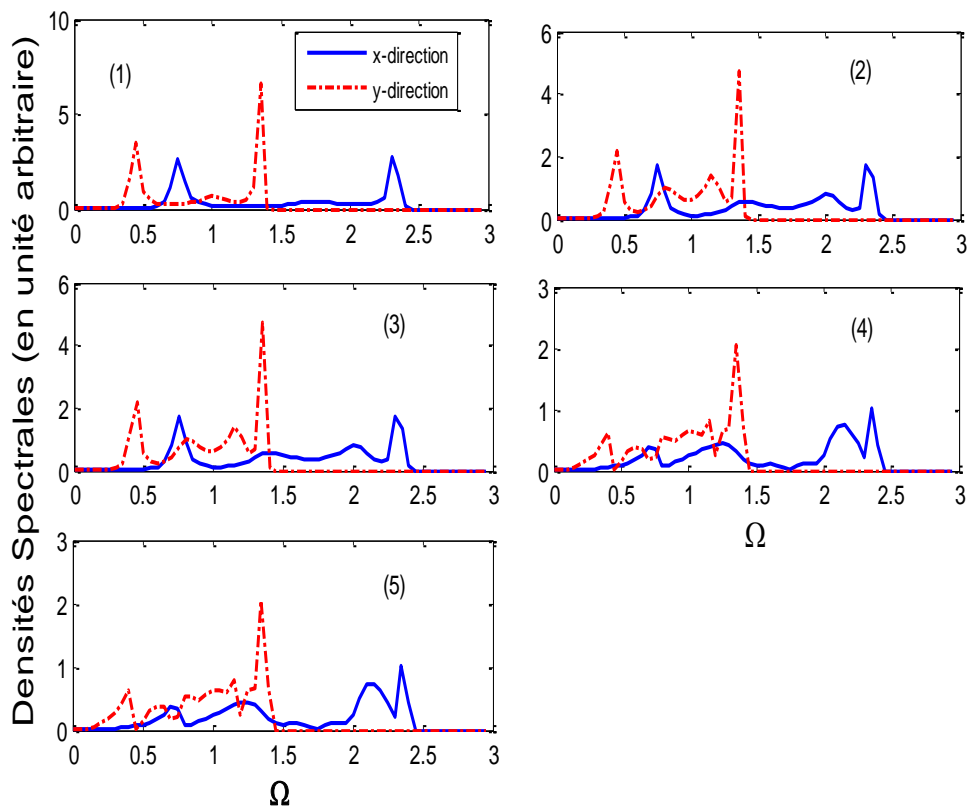


Figure 4.9 : Conductance phononique en fonction de la pulsation réduite Ω .

a) $m_d < m$



b) $m_d = m$



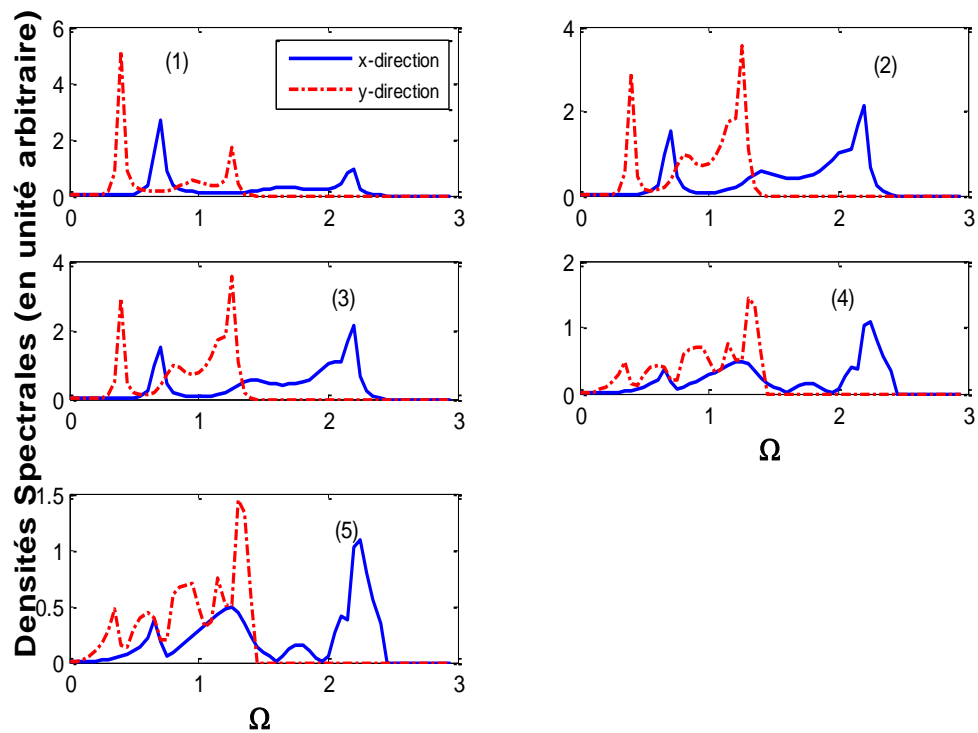
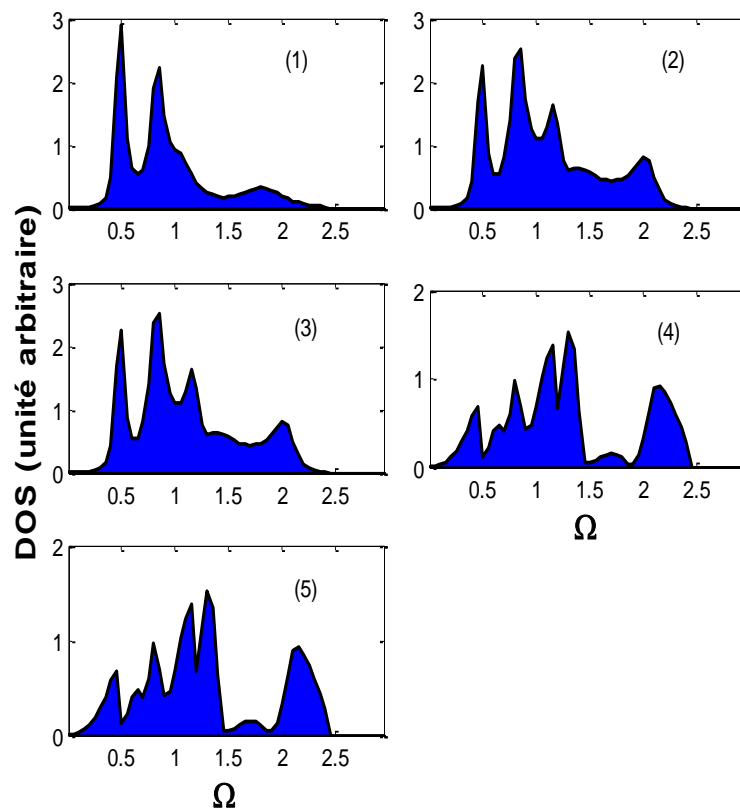
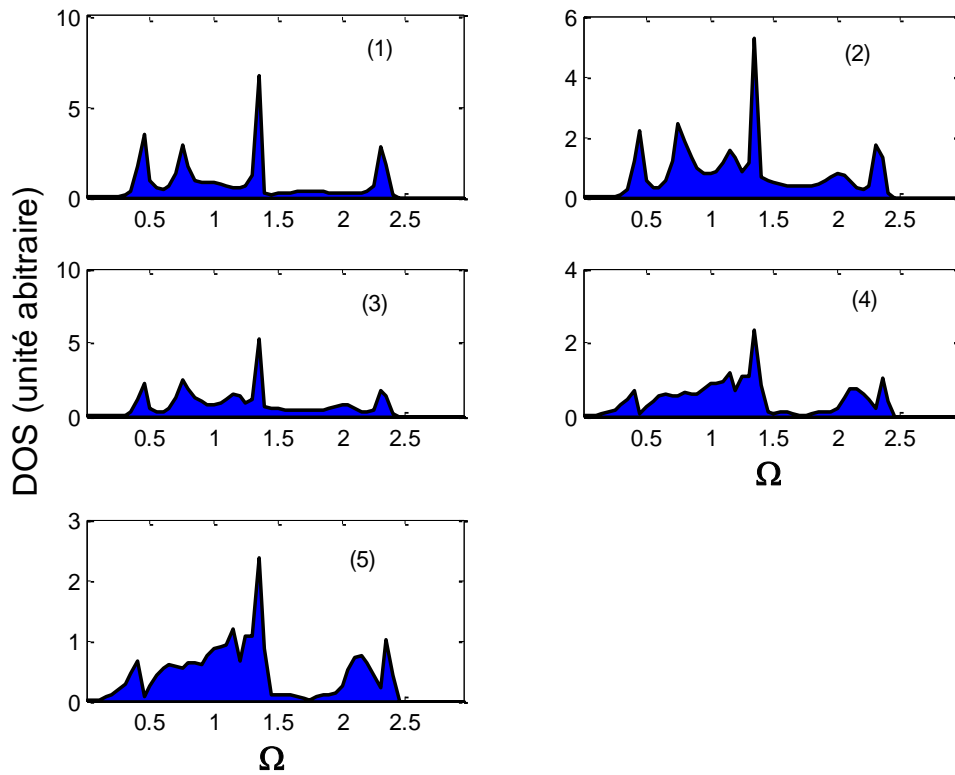
c) $m_d > m$ 

Figure 4.10 : Densités spectrales des phonons pour les atomes irréductibles du défaut en fonction de la fréquence normalisé dans le cas d'une masse : (a) légère, (b) homogène et (c) lourde.

a) $m_d < m$ 

b) $m_d = m$



c) $m_d > m$

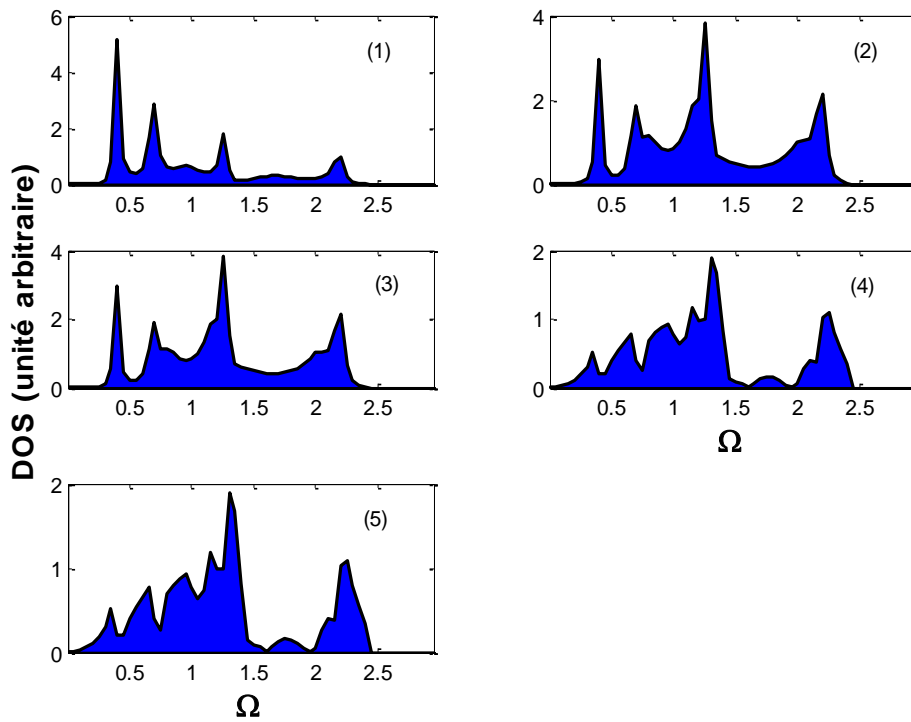


Figure 4.11 : Densités d'états des atomes de la zone de défaut dans le cas d'une masse : (a) légère, (b) homogène et (c) lourde.

IV. II.2. Discussions et interprétation

Coefficient de transmission et de réflexion

Les résultats numériques sont obtenus pour une onde incidente venant de la gauche et se déplaçant vers la droite du domaine de défaut de substitution.

Sur les figures 4.8a, 4.8b et 4.8c, nous avons représenté les probabilités de réflexion et de transmission pour les deux modes propagateurs en fonction de l'énergie de diffusion Ω , pour des masses différentes, légère, homogène et lourde de l'atome de substitution.

La variation de la masse de l'atome perturbateur joue un rôle important dans la diffusion d'ondes vibratoires. En effet, l'inhomogénéité induit des états d'énergies localisés dans son voisinage. Ces états dépendent de la valeur de sa masse et par conséquent les spectres caractéristiques sont affectés.

On remarque que la transmission et la réflexion vérifient dans chaque cas étudié la condition d'unitarité. Cette relation est utilisée comme test de contrôle de nos calculs. Notons que les courbes existent sur la totalité du domaine de propagation de la structure parfaite $\Omega \in [0, 2.5]$.

L'allure des coefficients de transmission et de réflexion dans les deux modes de propagation en fonction de la fréquence normalisée, pour un défaut léger ($m_d < m$), est illustrée sur la figure (4.8a). On constate que la transmission est nulle, par contre, la réflexion est totale, ce qui explique que l'onde transmise est incapable de franchir le défaut de substitution à basse fréquence. A mesure qu'on monte en fréquence, les spectres subissent des oscillations pour les valeurs intermédiaires de Ω et diminuent avec l'augmentation de l'énergie de diffusion, puis deviennent nulle au bord supérieur de la bande.

Les pics observés sur les spectres de transmission pour chaque mode de propagation (figure 4.8a), aux fréquences $\Omega_{\max} = 0.82, 1.40$ et 1.90 pour le mode 1, et $\Omega_{\max} = 0.48, 0.80$ et 1.90 pour le mode 2, sont attribués à des résonances de type Fano.

D'une manière similaire, les résultats numériques des diffusions correspondantes dans le cas du rapport de masse homogène ($m_d = m$), présente des pics de résonances qui correspondent respectivement aux fréquences $\Omega = 0.75, 1.43, 1.72, 1.97$ et 2.32 pour le mode 1, et $\Omega = 0.43, 0.82, 1, 1.15$ et 1.34 pour le mode 2 (figure 4.8b).

Les résultats obtenus, dans le cas d'un défaut lourd ($m_d > m$), présentent des oscillations aux fréquences $\Omega = 0.68, 1.51, 2.03$ et 2.17 pour le mode 1, et $\Omega = 0.39, 0.89, 1.19$ et 1.25 pour

le mode 2 (figure 4.8.c). L'origine de ces structures peut être attribuée à la présence d'états résonants, induits par le défaut dont la fréquence dépend de la valeur de la masse perturbatrice. En particulier, pour les trois cas du rapport de masses du défaut de substitution, on remarque une autre caractéristique intéressante qui se manifeste par des oscillations se décalant et s'élargissant en allant vers les hautes fréquences en fonction de m .

Les résonances observées sur les figures 4.8a, 4.8b et 4.8c sont dues à l'interaction entre les modes localisés induits par le défaut de substitution et le continuum de propagation du guide d'ondes parfait. Ces structures sont dites résonances de Fano.

Conductance phononique

Sur la figure 4.9, nous avons tracé sur les mêmes graphes l'allure des conductances des phonons en fonction de l'énergie de diffusion Ω , pour les différentes masses considérées : légère, homogène et lourde.

Les résultats numériques montrent que le spectre des conductances des différents cas analysés, commencent par des valeurs nulles à basses fréquence, fluctuent pour les valeurs intermédiaires de Ω et diminuent avec l'augmentation de l'énergie de diffusion, puis devient alors nulles à la limite de la zone de Brillouin.

Dans les intervalles des fréquences $\Omega \in [0, 0.69]$ et $[1.42, 2.45]$, nous constatons que les spectres des conductances sont similaires, par contre pour $\Omega \in [0.69, 1.42]$, les spectres sont différents, ceci est due à l'interaction des états localisés et les états propageants du système parfait.

Nous retrouvons également les pics de résonance, respectifs, exactement aux mêmes positions trouvées sur les figures des coefficients de réflexions et de transmissions. Le nombre des fluctuations (résonances de type Fano) dépend du rapport de masse, léger, homogène et lourd, ce qui explique le nombre le plus élevé de pics dans les deux premières types de masses (légère et homogène).

Densités spectrales

Pour avoir accès aux densités spectrales et aux densités d'états des différents sites au voisinage de défaut de substitution, nous avons utilisé la même méthode basée sur les fonctions de Green comme dans le chapitre II (équation 2.21 – 2.23).

Sur les figures (4.10a, 4.10b et 4.10c), nous avons montré, respectivement, l'évolution des densités spectrales des phonons en fonction de la fréquence normalisée dans la première zone

de Brillouin, pour l'ensemble des sites irréductibles de la région du défaut de substitution (figure 4.7), et ce pour un rapport de masse des atomes légère, homogène, et lourde. On rappelle que les courbes en ligne continue se rapporte à la direction (ox) et celles en tirets, à la direction (oy).

Les spectres montrent des pics et des oscillations qui s'étalent sur une plage de fréquence $[0, 2.5]$, est qui sont des limites correspondant aux continus. On remarque que la nature, le nombre, la hauteur et la largeur des pics dépendent fortement des paramètres du système.

De plus, malgré un environnement différent, les atomes (1), (2) et (3) se caractérisent par des courbes de même allure et un nombre identique de résonances suivant les deux directions (ox) et (oy). Par contre, les atomes des sites (4) et (5) présentent plus d'oscillations que celles des autres sites suivant la direction (oy).

Tout les sites atomiques, des trois configurations du rapport de la masse de l'atome de substitution, présentent une oscillation collective aux environs de la fréquence $\Omega = 0.80$. Cette dernière se déplace vers les hautes fréquences avec la masse de l'atome de substitution.

Densités d'états

Nous avons également calculé les densités d'états (DOS) pour les différents sites irréductibles de la zone de défaut de substitution. Les résultats sont présentés sur les figures (4.11a, 4.11b et 4.11c) en fonction des fréquences excitatrices et des paramètres du système. On note la présence de nombreux pics de résonances et des oscillations qui s'étalent sur une plage de fréquence $[0, 2.5]$, pour l'ensemble des valeurs de la masse (légère, homogène et lourde). Cet intervalle correspond aux modes propageants.

Les densités d'états sont le résultat de la somme des carrés des amplitudes des mouvements atomiques des sites irréductibles appartenant à la zone du défaut. On note une multitude de pics de résonance de formes variées et d'amplitudes différentes. Leurs nombres, leurs hauteurs et leurs largeurs dépendent fortement de la masse de l'atome de substitution.

Les densités d'états (DOS), de la nanostructure, présentent un ensemble de pics de résonances. Leurs répartitions sur le spectre des fréquences sont résumées dans le tableau (4.2), où nous avons indiqué les positions et les hauteurs des pics dans le spectre vibratoire en unité arbitraire, ils sont comparables le long de chaque rangée.

Sites atomiques	adoucissement	Homogénéité	Durcissement
(1)	$\Omega = 0.45$ (2.08) $\Omega = 0.90$ (1.45)	$\Omega = 0.45$ (3.47) $\Omega = 0.75$ (2.85) $\Omega = 1.35$ (6.73) $\Omega = 2.30$ (2.78)	$\Omega = 0.40$ (5.13) $\Omega = 0.70$ (2.83) $\Omega = 1.25$ (1.79) $\Omega = 2.20$ (0.95)
(2)	$\Omega = 0.50$ (2.24) $\Omega = 0.85$ (2.51) $\Omega = 1.15$ (1.63) $\Omega = 2.00$ (0.80)	$\Omega = 0.45$ (2.20) $\Omega = 0.75$ (2.45) $\Omega = 1.20$ (1.32) $\Omega = 1.35$ (5.24) $\Omega = 2.30$ (1.74)	$\Omega = 0.40$ (2.94) $\Omega = 0.70$ (1.88) $\Omega = 1.25$ (3.82) $\Omega = 2.20$ (2.12)
(3)	$\Omega = 0.50$ (2.24) $\Omega = 0.85$ (2.51) $\Omega = 1.15$ (1.63) $\Omega = 2.00$ (0.80)	$\Omega = 0.45$ (2.20) $\Omega = 0.75$ (2.45) $\Omega = 1.20$ (1.32) $\Omega = 1.35$ (5.24) $\Omega = 2.30$ (1.74)	$\Omega = 0.40$ (2.94) $\Omega = 0.70$ (1.88) $\Omega = 1.25$ (3.82) $\Omega = 2.20$ (2.12)
(4)	$\Omega = 0.45$ (0.68) $\Omega = 0.80$ (0.97) $\Omega = 1.15$ (1.38) $\Omega = 1.30$ (1.51) $\Omega = 2.15$ (0.92)	$\Omega = 0.40$ (0.67) $\Omega = 1.15$ (1.19) $\Omega = 1.35$ (2.35) $\Omega = 2.15$ (0.73) $\Omega = 2.35$ (1.02)	$\Omega = 0.35$ (0.52) $\Omega = 0.65$ (0.77) $\Omega = 0.90$ (0.87) $\Omega = 1.15$ (1.17) $\Omega = 1.30$ (1.88) $\Omega = 2.25$ (1.08)
(5)	$\Omega = 0.45$ (0.68) $\Omega = 0.80$ (0.97) $\Omega = 1.15$ (1.38) $\Omega = 1.30$ (1.51) $\Omega = 2.15$ (0.92)	$\Omega = 0.40$ (0.67) $\Omega = 1.15$ (1.19) $\Omega = 1.35$ (2.35) $\Omega = 2.10$ (0.72) $\Omega = 2.35$ (1.02)	$\Omega = 0.35$ (0.52) $\Omega = 0.65$ (0.77) $\Omega = 0.90$ (0.87) $\Omega = 1.15$ (1.17) $\Omega = 1.30$ (1.88) $\Omega = 2.25$ (1.08)

Tableau 4.2 : Les fréquences des différents pics et leurs hauteurs en unité arbitraire.

La présence de défaut de substitution atomique à la surface hexagonale engendre localement une modification des spectres des densités spectrales. Autour de ce défaut, il y a apparition d'oscillations dans les spectres de densités d'états qui sont variables selon la masse de l'atome perturbateur.

Conclusion

En conclusion, nous avons présenté un modèle analytique pour l'étude de la diffusion d'ondes élastiques via des nanostructures géométriques formant des inhomogénéités. Notre objectif est de connaître l'influence de la géométrie de défauts sur les propriétés dynamiques et la conductance des phonons.

Dans la première partie, nous avons relevé l'impact d'une chaîne atomique adsorbée en différentes positions, Top, Bridge et Hollow, sur la surface d'une structure hexagonale. La présence de cette dernière modifie ses propriétés physiques statiques et dynamiques. Ces modifications sont visibles sur les courbes de conductance et de transmission du système étudié. Les spectres de vibrations commencent par des valeurs minimales à basses fréquences. Au fur et à mesure qu'on augmente la fréquence, les systèmes présentent des oscillations appelées résonances de Fano qui sont la signature de l'interaction et le couplage entre les modes propageants du continuum et les modes localisés du domaine nanostructuré. Dans la deuxième partie, nous avons relevé l'impact de la variation de la masse de l'atome perturbateur qui joue un rôle important dans la diffusion d'ondes vibratoires. Cette inhomogénéité induit des états d'énergies localisés dans son voisinage. Ces états dépendent de la valeur de cette masse et par conséquent les spectres caractéristiques de la vibration du système sont affectés fortement.

Références

- [1] P.W. Atkins and J. de Paula, « Chimie Physique », De Boeck ed. (2nd édition, 2004).
- [2] R. Landauer, *Physos.* 21,863 (1970).
- [3] R. Landauer, *Z. Phys. B* 68, 217 (1987).
- [4] R. Landauer, *J. Phys.: Condensed Matter* 1, 8099 (1989).
- [5] C. Berthod, F. Gagel and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 50, 18299 (1994).
- [6] T. E. Feuchtwang, *Phys. Rev.*, 155, 731 (1967).
- [7] J. Szeftel and A. Khater, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 20, 4725 (1987).
- [8] H. Grimech and A. Khater, *Surf. Sci.* 323 (1995).
- [9] R. Tigrine, A. Khater, B. Bourahla, M. Abou Ghantous and O. Rafil, *Eur. Phys. J. B* 62, 59 (2008).
- [10] J. Szeftel, A. Khater, F. Mila, S. D'Addato and N. Auby, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 21, 2113 (1988).
- [11] M. Belhadi, A. Khater, O. Rafil, J. Hardy and R. Tigrine *Phys Stat Sol. (b)* 228, 685 (2001).
- [12] A. Khater, J. Hardy, M. Belhadi, O. Rafil, R. Tigrine and K. Maschke *Deuxième Colloque Franco-Libanais sur les Sciences des Métaux (CSM2)*, (2000).
- [13] M. Belhadi, O. Rafil, R. Tigrine, A. Khater, J. Hardy, A. Virlovet and K. Maschke, *Eur. Phys. J. B* 15, 435 (2000).
- [14] M. Belhadi, A. Khater, J. Hardy and K. Maschke, *Eur. Phys. J. App* 35, 185 (2006).
- [15] M. Belhadi and A. Khater, *Surf. Rev. Lett*, 11, No 1, 109 (2004).
- [16] R. Tigrine, A. Khater, M. Belhadi and O. Rafil, *Surf. Sci.* 580, 10 (2005).
- [17] M. Belhadi, A. Khater and K. Maschke, *Surf Rev. Lett*, 11, N° 1, 97 (2004).
- [18] R. Tigrine, A. Khater, O. rafil, M. belhadi and J. Hardy, *phys. stat. sol. (b)* 239, N°.1, 151 (2003)
- [19] R. Tigrine, A. Khater, O. Rafil and M. Belhadi, *Modern Phys. Lett. B*, 19, N° 13 & 14, 635 (2005).
- [20] D. O. Edwards and R. C. Paudorf, *Phys. Rev. A*, 140, 816 (1965).
- [21] A. Khater and J. Szeftel, *Phys. Rev. B* 35, 6749 (1987).
- [22] M. A. Chesters, M. Hussain and J. Pritchard, *Surf. Sci.* 35, 161 (1973).
- [23] A. Kather, O. Rafil, Y. Labaye and Y. Pennec. *Solid State Com.*, 87, 53 (1993).
- [24] F. Gagel, and K. Maschke, *Phys. Rev*, B52, 2013 (1993).

Chapitre V

Propriétés vibrationnelles des interfaces 2D

Introduction

Les études concernant les surfaces des solides et les interfaces entre divers matériaux ont connu un développement important ces dernières années [1-15], en particulier celles qui se rapportent aux études des propriétés vibrationnelles et électroniques. Puisque l'un des challenges de la technologie moderne est de créer des systèmes atomiques ou moléculaires capables de transférer une information à l'échelle du nanomètre. Les conséquences scientifiques et les applications industrielles paraissent fort importantes puisqu'elles permettent aujourd'hui l'élaboration de nanostructures à géométrie parfaitement contrôlée.

Un intérêt de plus en plus croissant a été accordé aux propriétés des phonons en présence d'interfaces, car les vibrations des interfaces constituent une signature distinctive de leur composition chimique ainsi que de leur structure et organisation. Les vibrations nous renseignent, en effet, sur la nature des terminaisons chimiques de l'interface où des adsorbats s'y trouvent car les modes normaux de vibration constituent une empreinte caractéristique de chaque liaison ou groupement chimique particuliers. Grâce aux vibrations, on a également accès à des grandeurs dynamiques, comme la relaxation de l'énergie d'excitation moléculaire, en analysant les profils de raie ou en employant des spectroscopies résolues en temps, par exemple, au moyen de lasers à impulsions brèves. Les spectroscopies vibrationnelles fournissent donc essentiellement la composition chimique des surfaces, mais indiquent également l'environnement de ses constituants, tout comme leur organisation et leur orientation.

Dans ce chapitre, nous avons abordé la problématique de la diffusion d'ondes élastiques via une interface couplant deux structures hexagonales semi-infinies en fonction de l'onde excitée et des grandeurs physiques caractérisant le système, en se basant sur le formalisme de Landauer et ses collaborateurs [16-19]. L'étude sera menée dans le cadre de l'approximation harmonique [20]. La méthode de calcul utilisée est celle de raccordement [21-33], décrite au chapitre II. Elle est initialement introduite pour l'étude des phénomènes de localisation, puis adaptée aux calculs des propriétés de transport cohérent dans les systèmes simples de basses dimensions en présence d'une interface.

V. 1. Etude de la diffusion dans un système présentant une interface

V.1.1. Description du modèle

Le système modèle que nous avons choisi d'étudier est présenté sur la figure (5.1). Celui-ci est obtenu par la juxtaposition de deux systèmes semi infini à cristallisation hexagonale 2D. Ce système est divisé en trois zones : les zones ZPG et ZPD représentant les deux systèmes parfaits, d'atomes de masse m et de constante k_1 entre les plus proche voisins. Et la zone RD correspondant au domaine perturbé qui est le joint atomique entre les deux systèmes semi infinis. k_d est la constante de force entre l'atome de masse m et l'atome de masse m_d .

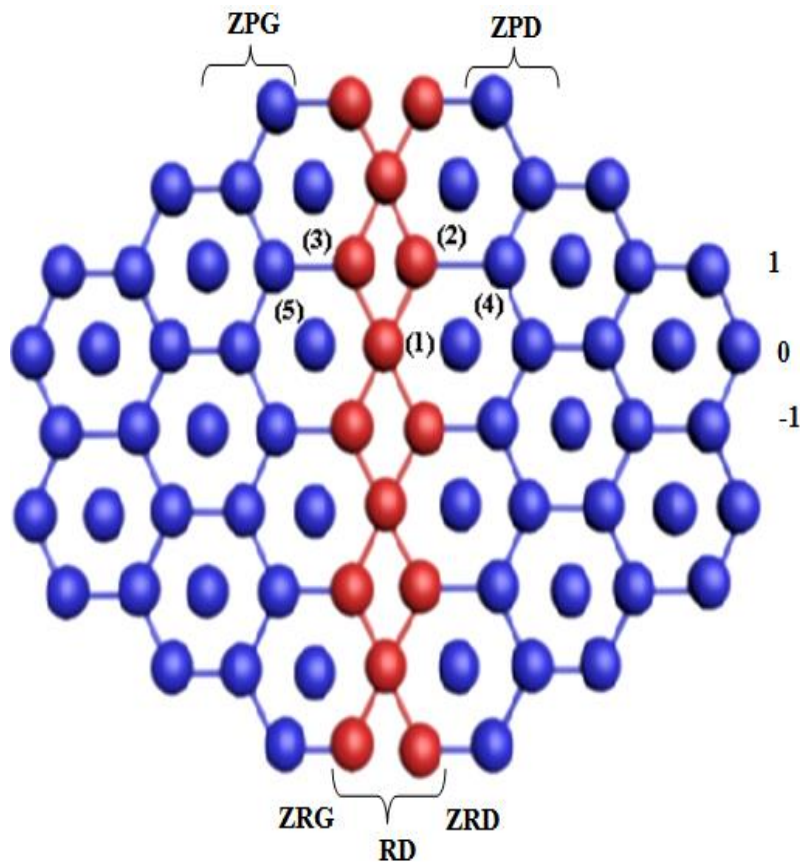
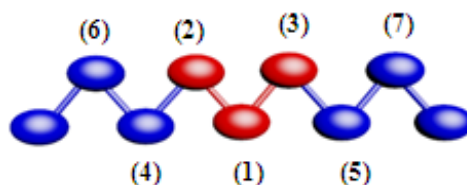


Fig.5.1 : Représentation schématique d'une interface couplant deux structures hexagonales.

Notre étude est basée sur l'écriture de l'équation dynamique des atomes de la zone de défaut, suivant un chemin zigzag indiqué sur ci-dessous (voir le schéma).



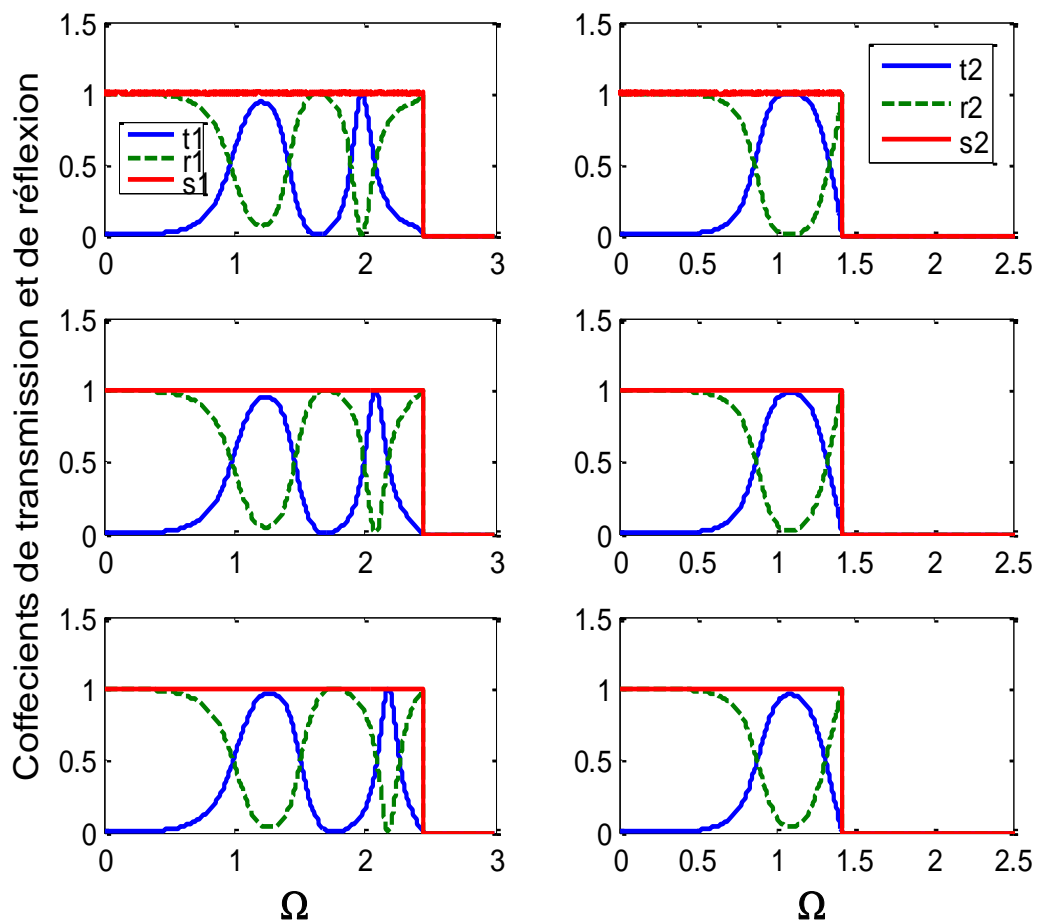
Les courbes représentant les coefficients de transmission et de réflexion, la conductance ainsi que les courbes des densités d'états et spectrales, de la structure en présence de l'interface, de la fig.5.1. Elles sont données sur les figures ci-après ; où nous avons considéré différentes valeurs de masse et trois possibilités de valeur des constantes de forces, à savoir :

- a) $\lambda < 1$ ($k_d < k_1$) cas d'un adoucissement;
- b) $\lambda = 1$ ($k_d = k_1$) cas d'une homogénéité;
- c) $\lambda > 1$ ($k_d > k_1$) cas d'un durcissement.

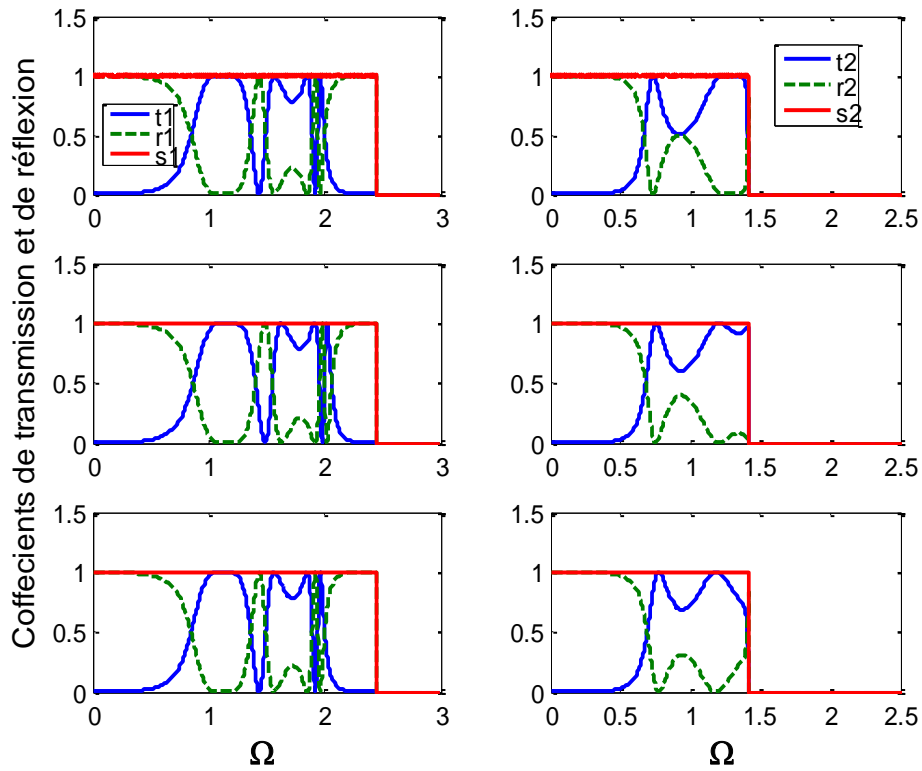
V. 2. Resultats obtenus :

Coefficients de transmission et de réflexion

a) $m_d < m$



b) $m_d = m$



c) $m_d > m$

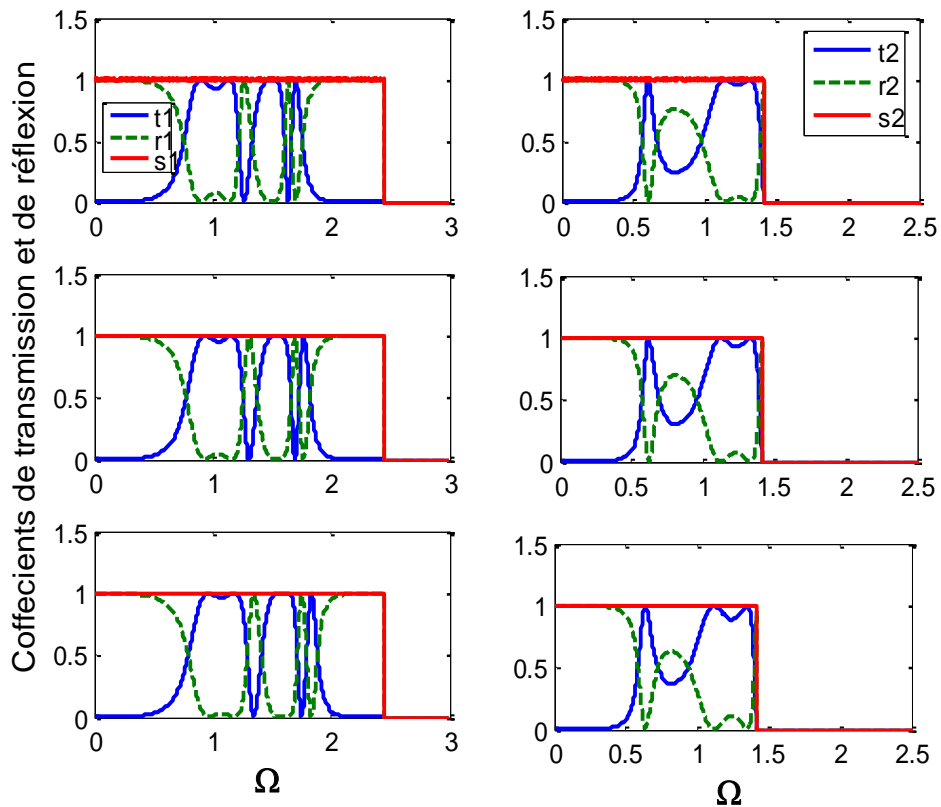


Fig.5.2 : Coefficients de transmission et de réflexion, en fonction de Ω , pour les trois possibilités de l'environnement élastique. (a) Adoucissement, (b) Homogénéité et (c) Durcissement.

Conductances phononiques

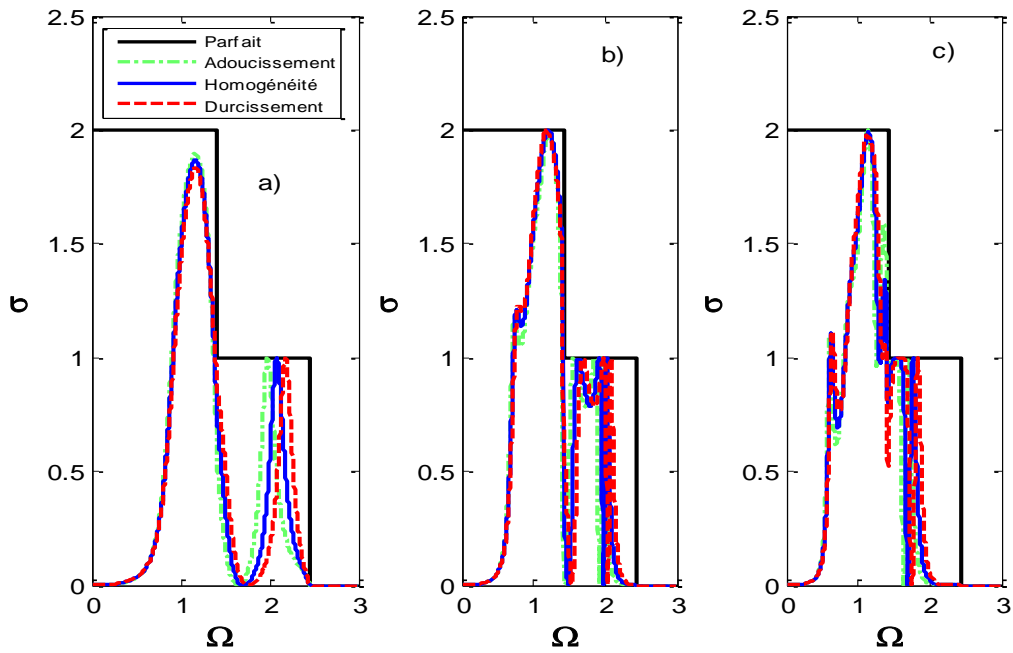


Fig.5.3 : Courbes de conductances phononiques Adoucissement, b) Homogénéité, c) Durcissement.

Densités spectrales phononiques

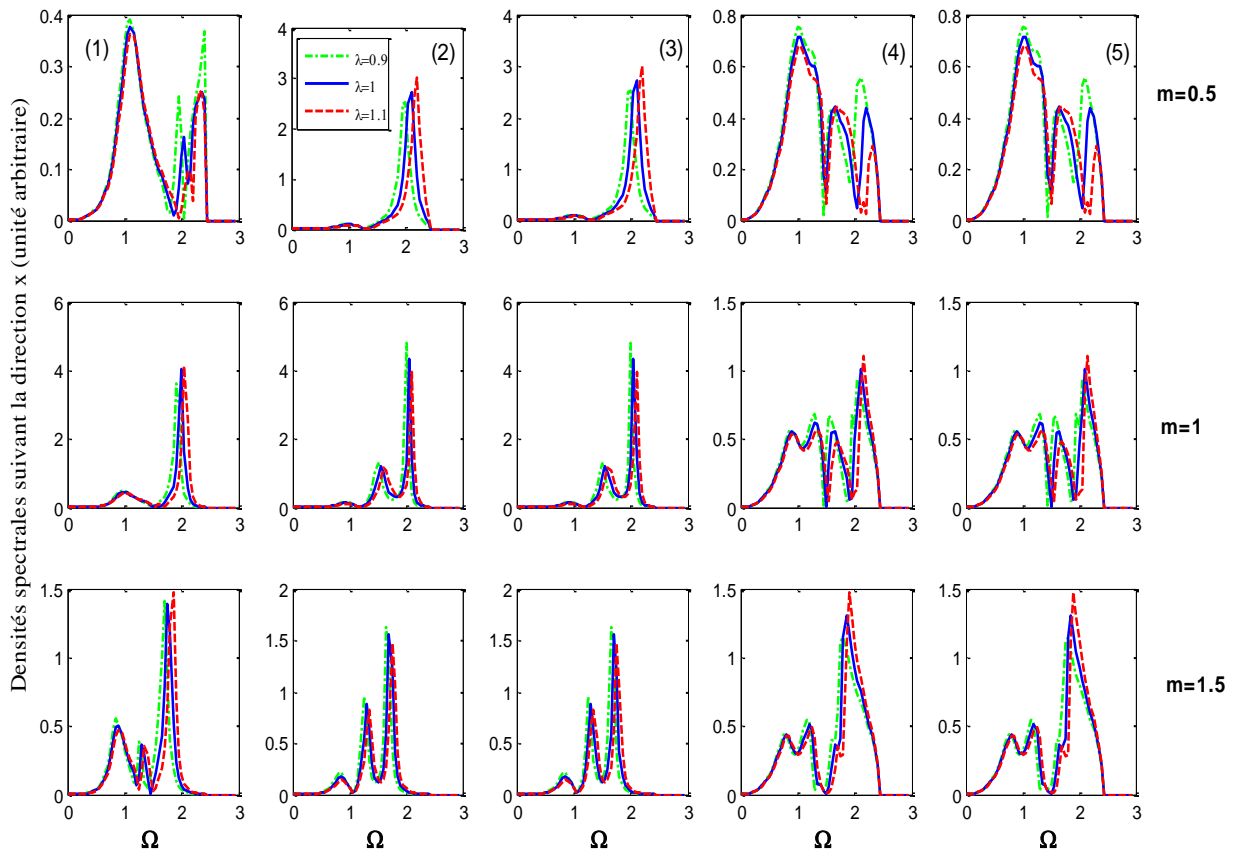


Figure 5.4 : Densités spectrales, suivant la direction x , des différents sites de la zone nanostructurée.

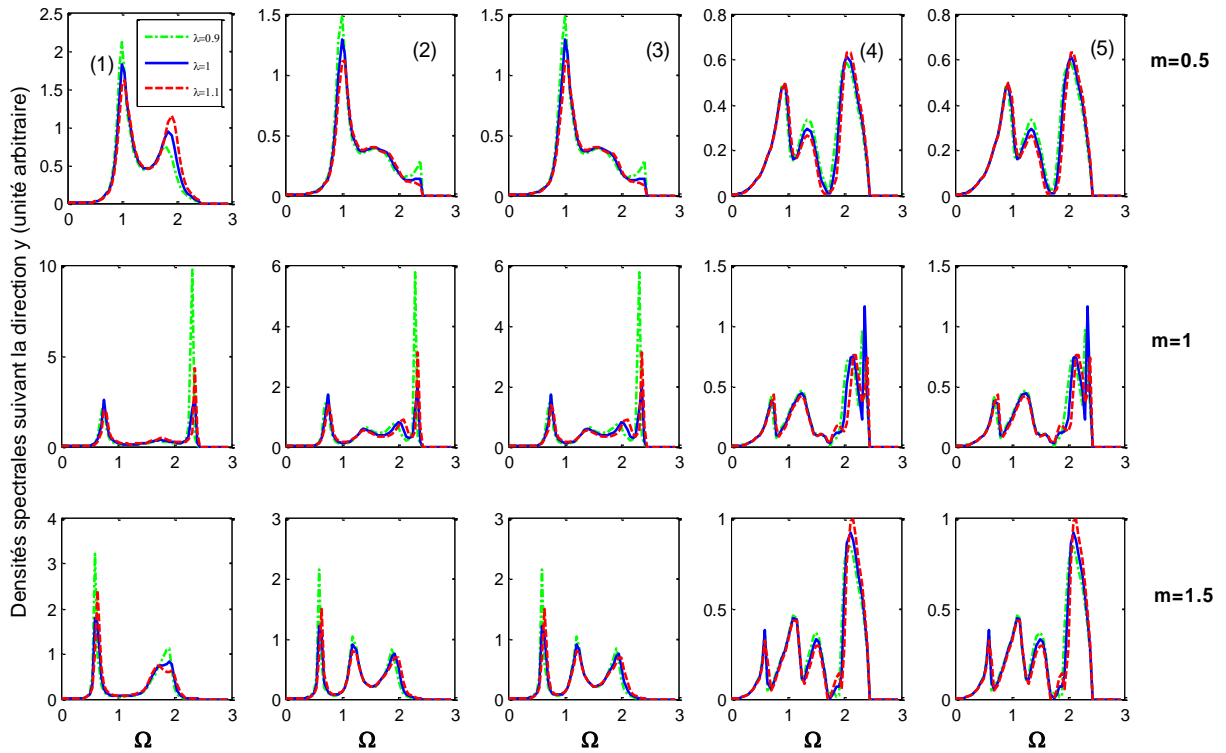


Figure 5.5 : Densités spectrales, suivant la direction y, des différents sites de la zone nanostructurée.

Densités d'états phononiques

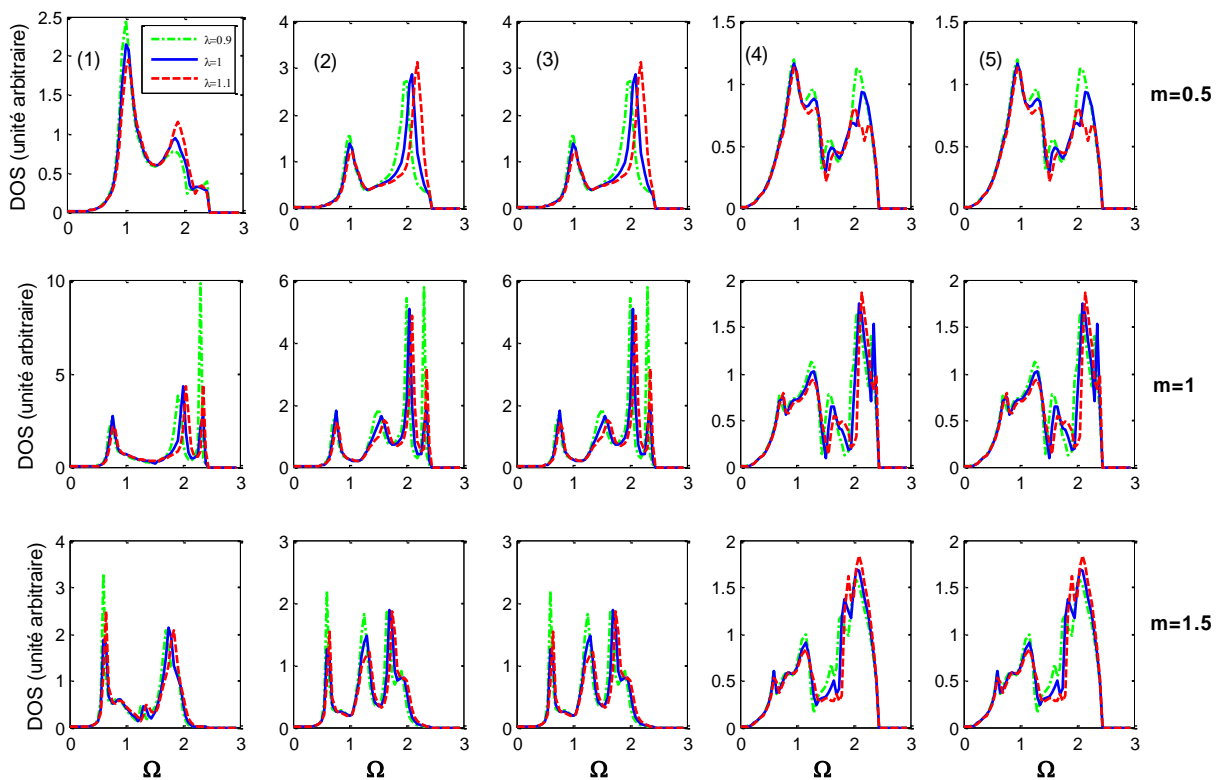


Figure 5.6 : Densités d'états des différents sites de la zone de défaut.

V. 3. L'effet de l'épaisseur de la première interface

Nous considérons le même système modèle que précédemment, et nous étudions l'effet de l'augmentation de l'épaisseur de défaut sur la propagation des modes propres du guide d'ondes (figure (5.6)).

Les courbes représentant les coefficients de transmission et de réflexion, la conductance ainsi que les courbes des densités d'états et spectrales, de la structure en présence de l'interface, de la fig. (5.6) sont données sur les figures ci-après, et ce dans les trois possibilités citées précédemment.

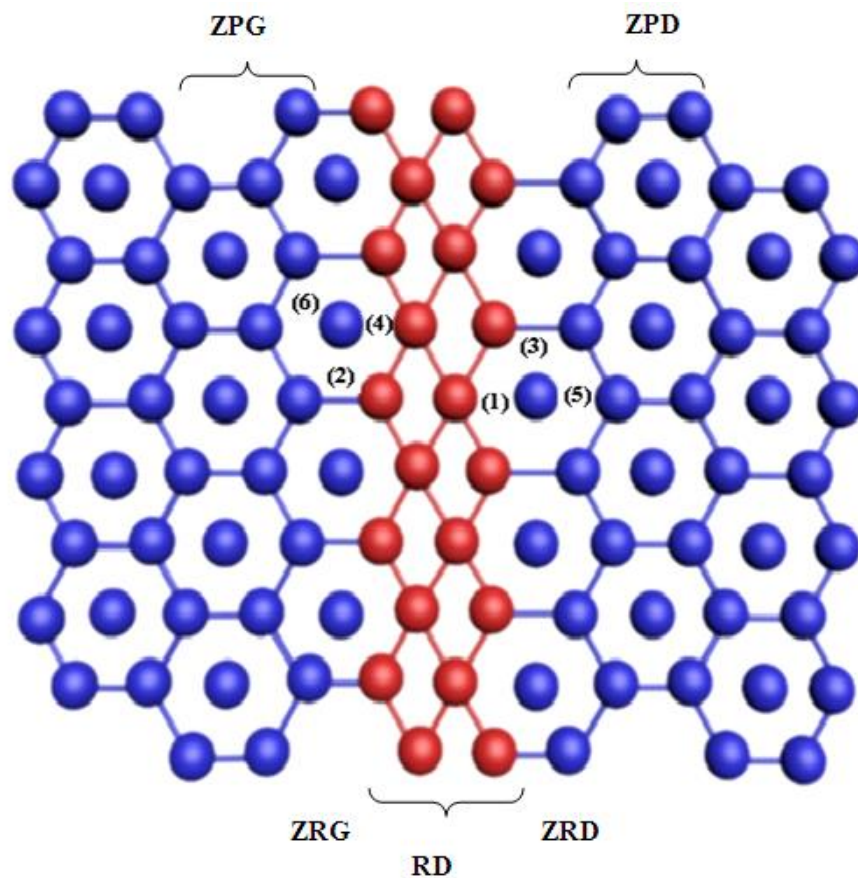
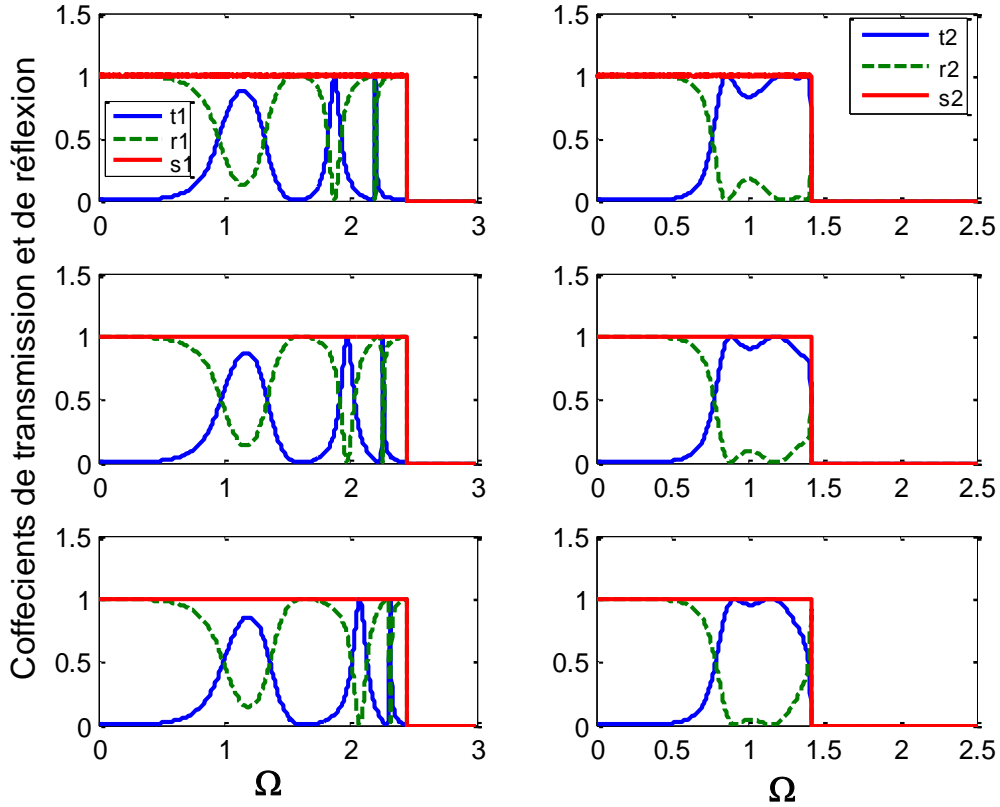


Figure 5.6 : Interface reliant deux structures hexagonales semi-infinies, avec une zone d'interface étendue.

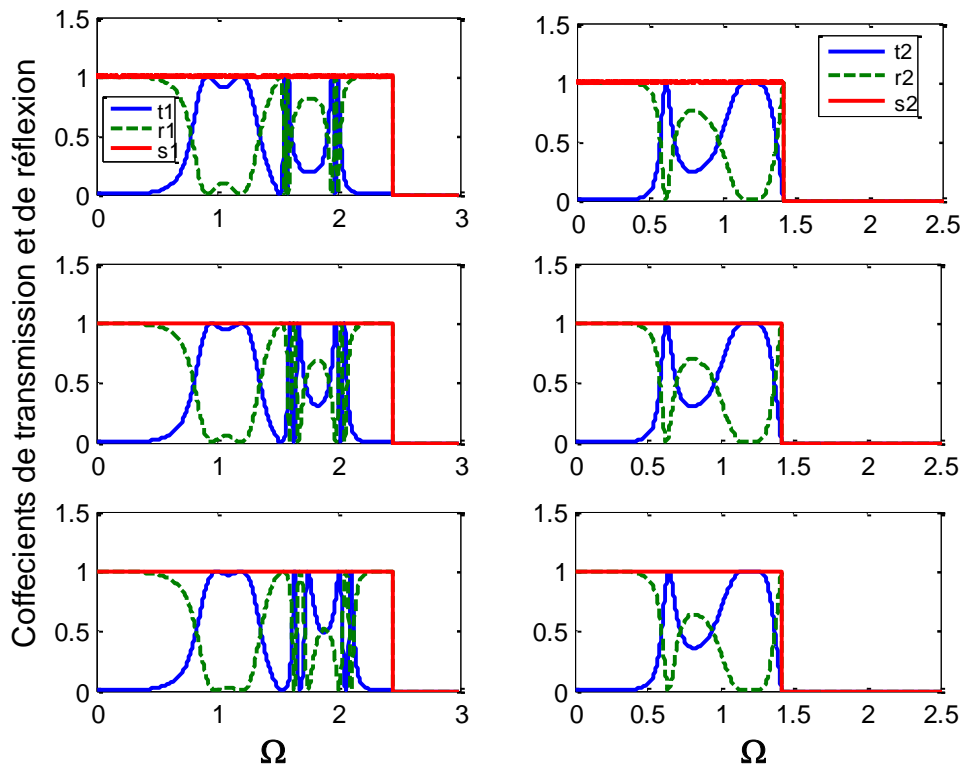
V. 4 Resultats obtenus

Coefficients de transmission et de reflexion

a) $m_d < m$



b) $m_d = m$



c) $m_d > m$

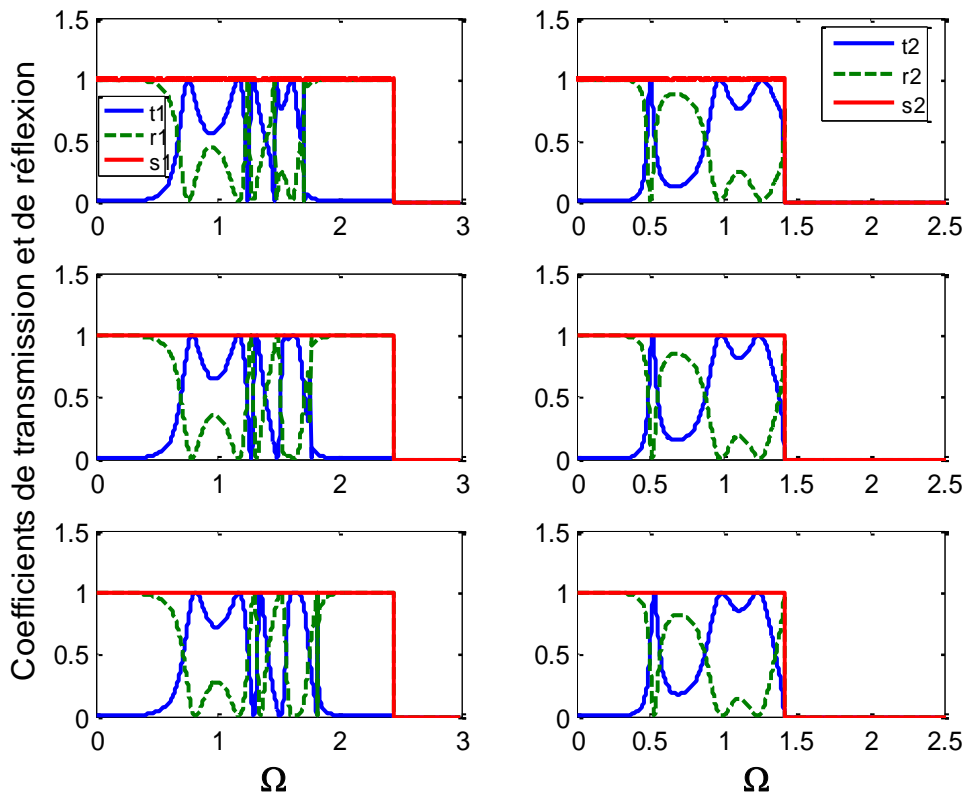


Figure 5.7 : Coefficients de transmission et de réflexion dans les deux modes, en fonction de Ω , pour les trois possibilités indiquées sur chaque figure. (a) Adoucissement, (b) Homogénéité et (c) Durcissement des contraintes.

Conductances phononiques

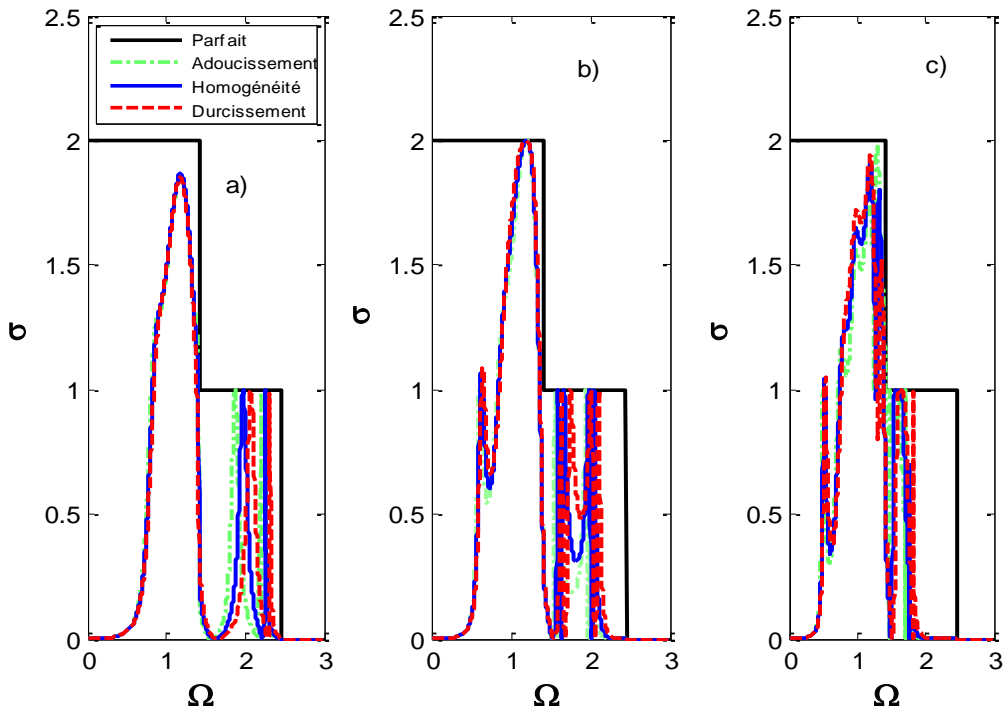


Figure 5.8 : Courbes de conductances phononiques : a) Adoucissement, b) Homogénéité, c) Durcissement.

Densités spectrales

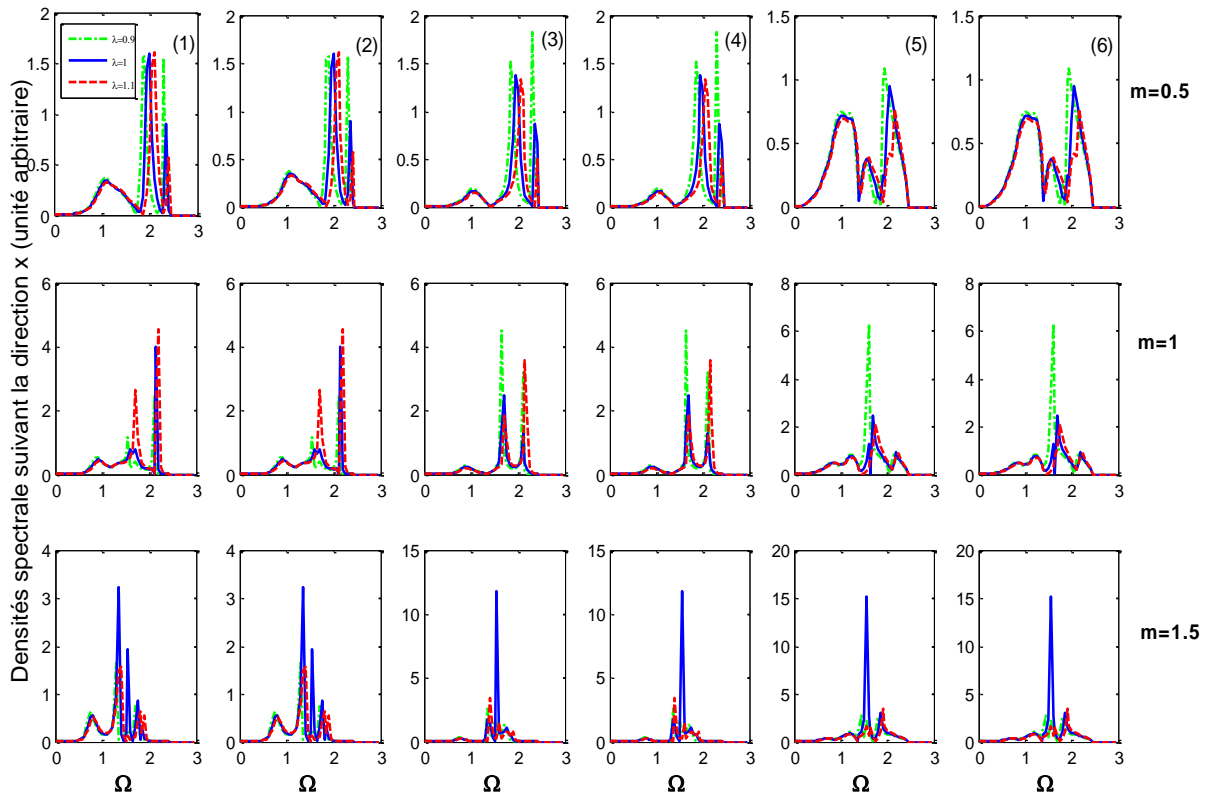


Figure 5.9 : Densités spectrales, suivant la direction x, des différents sites de la zone nanostructurée.

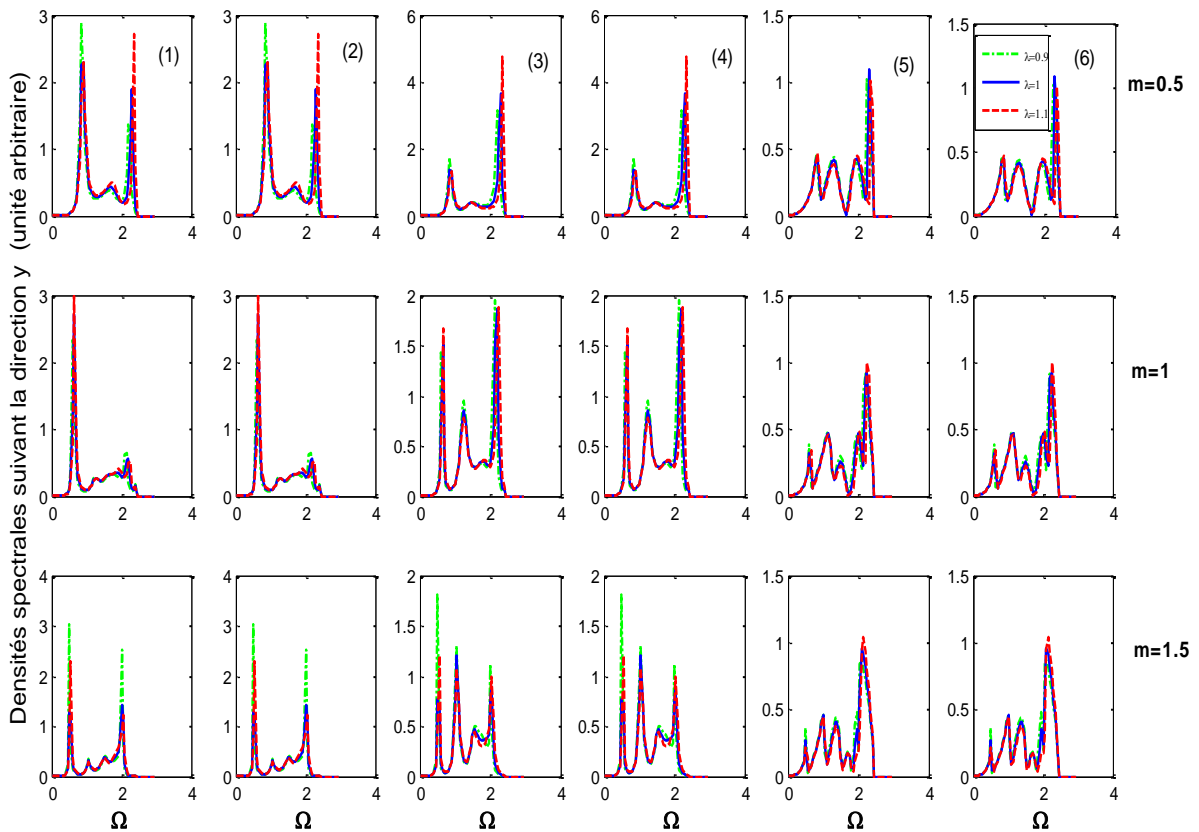


Figure 5.10 : Densités spectrales, suivant la direction y, des différents sites de la zone nanostructurée.

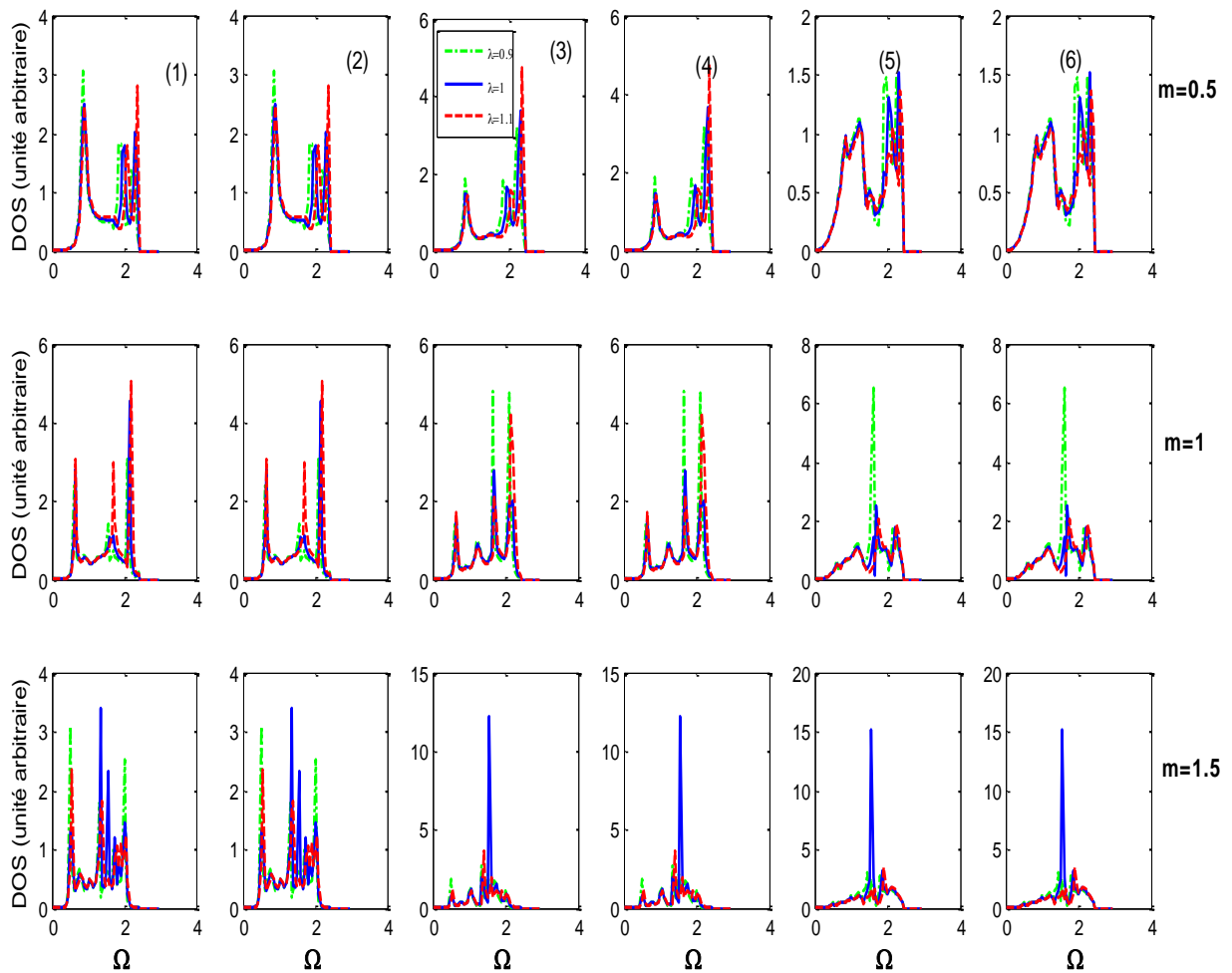
Densités d'états

Figure 5.11 : Densités d'états des différents sites de la zone de défaut.

V. 5. Discussion et analyse des résultats obtenus

Coefficients de transmission et de réflexion

Les résultats numériques des simulations sont obtenus pour un angle d'incidence de l'onde excitatrice $\Phi_y = 0$ et un choix de $\lambda = 0.9$ pour l'adoucissement, $\lambda = 1$ pour l'homogénéité et $\lambda = 1.1$ pour le durcissement des constantes de forces au niveau de l'interface.

Nous avons étudié l'influence de l'épaisseur de l'interface reliant les deux structures hexagonales semi-infinies sur la diffusion des phonons dans le système considéré. Notons que les résultats sont obtenus pour une onde incidente venant de la gauche se déplaçant vers la droite du domaine de l'interface reliant les deux guides d'ondes parfaits.

On remarque que les coefficients de transmission commencent par des valeurs nulles et augmentent pour atteindre leur maximum. Puis, ils subissent une décroissance qu'on peut expliquer, à basse énergie, par le fait que les ondes élastiques n'ont pas une énergie suffisante pour franchir l'interface. Au cours de leurs déplacements, ils acquièrent une énergie supplémentaire en interagissant avec les modes localisés du système.

On remarque aussi, sur les différentes figures que ; pour une inhomogénéité donnée parmi les deux cas envisagés : la réflexion est très sensible à la variation des valeurs des constantes de forces au niveau du domaine de l'interface. On dénombre beaucoup de fluctuations avec l'augmentation (durcissement) des constantes élastiques.

Dans la figure 5.2a, on remarque que, pour $m > m_d$, les courbes de transmission présentent des oscillations qui correspondent aux fréquences $\Omega = 1.2, 1.96$ pour le mode 1 et $\Omega = 1.04$ pour le mode 2.

Pour les mêmes conditions de l'environnement élastique et de la masse ($m > m_d$), on peut voir sur la figure 5.7a que le nombre des oscillations dans l'intervalle des fréquences augmente pendant que l'épaisseur de l'interface s'élargisse. Les oscillations observées sur les spectres de transmission et de réflexion correspondent aux positions $\Omega = 1.15, 1.87$ et 2.19 pour le mode 1 et $\Omega = 0.83$ pour le mode 2. Ces dernières se décalent vers les hautes fréquences avec le durcissement des constantes élastiques. Par conséquent, les résultats obtenus, pour des masses homogènes ($m = m_d$), montrent un nombre élevé de pics par rapport au cas des masses légères. Nous constatons que l'augmentation du nombre d'oscillations dépend fortement de l'épaisseur de l'interface.

Par ailleurs, le nombre de pics est plus important dans le cas de masses lourdes ($m < m_d$), figure 5.2c et 5.7c. L'importance du couplage entre les états localisés induits par l'interface et les modes propagateurs du guide d'ondes est révélée par la présence de cette masse. On note que les spectres de transmission sont très affectés par la variation de la masse. Le nombre d'oscillations augmente et l'étendue de la plage de propagation diminue (dans le cas du mode 1, elle passe 2.3 à 1.79). Néanmoins, le nombre d'oscillations est toujours lié à la largeur de l'interface considérée.

Les spectres de transmission et de réflexion, figures (5.2a, 5.2b, 5.2c) et (5.7a, 5.7b, 5.7c), présentent des oscillations de type Fabry-Pérot. Elles sont dues aux interactions entre

multiples ondes diffusées dans la région perturbée auxquelles se superposent des résonances de type Fano issues du couplage entre un continuum et un état discret du défaut. Comme attendu, le nombre d'oscillateurs de Fabry-Pérot est plus élevé dans le deuxième cas d'une interface étendue (figure 5.6) qui relie les deux structures hexagonales semi-infinies.

Les courbes de transmission et de réflexion du premier type d'interface présentent moins d'oscillations et de fluctuations par rapport à la deuxième, ceci est dû à l'augmentation de l'épaisseur de l'interface assurant la liaison entre les deux systèmes hexagonaux semi-infinis. Les résultats montrent aussi que les deux diffuseurs placés à distance possèdent toutes les caractéristiques d'un résonateur de type Fabry-Pérot.

Conductance phononique

Sur les figures (5.3 et 5.8), nous avons tracé, pour les deux interfaces, l'allure des conductances phononique $\sigma(\Omega)$, dans les trois possibilités de l'environnement élastique, en fonction de l'énergie de diffusion Ω . Nous avons représenté aussi celle du guide d'ondes parfait sur la même courbe, pour faire une comparaison et noter les diverses modifications induites par l'existence des inhomogénéités.

Nous remarquons aussi, que l'épaisseur de l'interface et les paramètres du système influencent considérablement les conductances photoniques. De plus, les spectres commencent toujours par des valeurs nulles à basses fréquences (Ω tendent vers zéro), fluctuent pour les valeurs intermédiaires de Ω et décroissent avec l'augmentation de l'énergie de diffusion et deviennent alors nulles à la limite de la zone de Brillouin.

En présence de l'interface qui joint les deux structures hexagonales 2D, l'écart entre $\sigma(\Omega)$ et sa valeur effective donne une mesure de la réflexion causée par la diffusion élastique via le défaut.

On remarque sur les courbes de conductances phononiques des oscillations complexes. Elles sont dues aux multiples réflexions sur les bords de l'interface. Plusieurs pics, dont la plupart correspondent aux bornes des intervalles Ω et des paliers de la conductance du système parfait.

La conductance du système contenant l'interface est bornée, comme dans le cas électronique, par le nombre de modes dans le système parfait entre les deux systèmes semi-infinis situés de part et d'autre du domaine interface.

La conductance du système en présence de l'interface se décale vers les hautes fréquences avec le durcissement des constantes élastiques dans la zone nanostructurée.

Densités spectrales et densités d'états

Les densités spectrales et les densités d'états de phonons sont calculées en fonction de la fréquence normalisée Ω , pour un angle d'incidence $\Phi_y = 0$, pour les différents atomes irréductibles, numérotés sur les figures (5.1) et (5.6). Ces dernières sont classées en colonnes sur les figures (5.4, 5.5, 5.6, 5.9, 5.10 et 5.11) ; d'autre part, nous avons classé en lignes les trois cas du rapport de masses des zones nanostructurées par rapport à celle des zones parfaites, allant de la masse légère à la masse lourde en passant par l'homogénéité.

Les densités spectrales et les densités d'états sont exprimées en unité arbitraire et sont définies sur l'intervalle de fréquence $\Omega \in [0.00, 3.00]$ qui correspond à celui de la dispersion de phonons de la structure hexagonale parfaite à 2D.

Sur chaque figure, nous observons plusieurs pics d'oscillations de différentes tailles et largeurs. Ces dernières se déplacent légèrement vers les hautes fréquences en fonction du durcissement des constantes de force.

Les densités spectrales suivant les deux directions (ox), (oy) et les densités d'états sont complètement confondues sur la totalité de la plage de propagation. Globalement les pics sont observés aux mêmes fréquences, pour les deux interfaces et il y a apparition de nouveaux pics dans le cas de l'interface étendue. Certains pics sont caractéristiques de la structure puisqu'on les retrouve quelque soit l'atome considéré et pour les différents rapports de masses.

Pour l'atome (1), on note la présence des pics de faibles amplitudes pour un rapport de masses légères, et d'amplitudes croissantes pour un rapport de masses homogènes, qui décroissent pour les masses lourdes. On remarque aussi que le nombre de pics augmentent avec l'augmentation de la largeur de l'interface.

La répartition des pics de résonances sur le spectre des densités d'états est résumée dans les tableaux (5.1 et 5.2). Nous avons indiqué les positions et les hauteurs des pics dans le spectre vibratoire en unité arbitraire. Elles sont comparables le long de chaque rangée (ligne).

1 ^{ère} interface									
	$m_d < m$			$m_d = m$			$m_d > m$		
k_d	0.9	1.00	1.1	0.9	1.00	1.1	0.9	1.00	1.1
Site (1)	1.00 (2.45) 1.85 (0.78)	1.00 (2.13) 1.85 (0.94)	1.05 (1.96) 1.90 (1.16)	0.75 (2.70) 1.90 (3.82) 2.30 (9.79)	0.75 (2.74) 2.00 (4.27) 2.35 (2.75)	0.80 (2.01) 2.05 (4.33) 2.35 (4.37)	0.60 (3.27) 1.70 (2.07)	0.60 (1.86) 1.75 (2.13)	0.65 (2.48) 1.85 (2.08)
Site (2)	1.00 (1.58) 2.00 (2.70)	1.00 (1.38) 2.10 (2.85)	1.05 (1.19) 2.20 (3.10)	0.75 (1.75) 1.50 (1.83) 2.00 (5.42) 2.30 (5.76)	0.75 (1.78) 1.55 (1.64) 2.05 (5.08) 2.35 (1.99)	0.75 (1.40) 1.60 (1.50) 2.10 (4.86) 2.35 (3.15)	0.60 (2.19) 1.25 (1.81) 1.65 (1.88)	0.60 (1.24) 1.25 (1.36) 1.70 (1.88)	0.65 (1.53) 1.35 (1.21) 1.75 (1.85)
Site (3)	1.00 (1.58) 2.00 (2.70)	1.00 (1.38) 2.10 (2.85)	1.05 (1.19) 2.20 (3.10)	0.75 (1.75) 1.50 (1.83) 2.00 (5.42) 2.30 (5.76)	0.75 (1.78) 1.55 (1.64) 2.05 (5.08) 2.35 (1.99)	0.75 (1.40) 1.60 (1.50) 2.10 (4.86) 2.35 (3.15)	0.60 (2.19) 1.25 (1.81) 1.65 (1.88)	0.60 (1.24) 1.25 (1.36) 1.70 (1.88)	0.65 (1.53) 1.35 (1.21) 1.75 (1.85)
Site (4)	0.95 (1.18) 1.25 (0.93) 1.55 (0.55) 2.05 (1.10)	0.95 (1.16) 1.30 (0.87) 1.60 (0.48) 2.20 (0.91)	0.95 (1.12) 1.35 (0.80) 1.65 (0.44) 2.00 (0.80)	0.70 (0.76) 1.25 (1.11) 1.55 (0.77) 2.05 (1.64)	1.30 (1.01) 1.65 (0.64) 2.10 (1.74) 2.35 (1.52)	0.75 (0.79) 1.25 (0.91) 1.65 (0.54) 2.15 (1.86)	0.60 (0.61) 1.15 (0.99) 1.80 (1.19) 2.05 (1.57)	0.60 (0.60) 1.55 (0.90) 1.85 (1.37) 2.05 (1.69)	0.65 (0.48) 1.20 (0.74) 1.90 (1.61) 2.10 (1.83)
Site (5)	0.95 (1.18) 1.25 (0.93) 1.55 (0.55) 2.05 (1.10)	0.95 (1.16) 1.30 (0.87) 1.60 (0.48) 2.20 (0.91)	0.95 (1.12) 1.35 (0.80) 1.65 (0.44) 2.00 (0.80)	0.70 (0.76) 1.25 (1.11) 1.55 (0.77) 2.05 (1.64)	1.30 (1.01) 1.65 (0.64) 2.10 (1.74) 2.35 (1.52)	0.75 (0.79) 1.25 (0.91) 1.65 (0.54) 2.15 (1.86)	0.60 (0.61) 1.15 (0.99) 1.80 (1.19) 2.05 (1.57)	0.60 (0.60) 1.55 (0.90) 1.85 (1.37) 2.05 (1.69)	0.65 (0.48) 1.20 (0.74) 1.90 (1.61) 2.10 (1.83)

Tableau 5.1 : Fréquences des différents pics et leurs hauteurs en unité arbitraire pour la première interface.

Certains sites atomiques de la même configuration de l'interface, ayant le même environnement ont le même spectre de vibration. Cela s'explique par le même nombre de voisins. Ces résultats sont conformes aux effets évidents de symétrie dans chacune des interfaces considérées.

Etendu de la 1 ^{ère} interface									
K_d	$m_d < m$			$m_d = m$			$m_d > m$		
	0.9	1.00	1.1	0.9	1.00	1.1	0.9	1.00	1.1
Site (1)	0.85 (3.05)	0.90 (2.50)	0.90 (2.47)	0.60 (2.40)	0.65 (2.80)	0.65 (3.06)	0.50 (3.07)	0.50 (1.31)	0.55 (2.34)
	1.85 (1.81)	2.00 (1.79)	2.10 (1.79)	1.55 (1.41)	1.70 (1.11)	1.70 (2.99)	0.75 (0.67)	1.35 (3.40)	0.80 (0.56)
	2.30 (1.91)	2.30 (2.01)	2.35 (2.81)	2.10 (3.07)	2.15 (4.53)	2.20 (5.05)	1.30 (1.78)	1.55 (2.31)	1.40 (1.80)
Site (2)	0.85 (3.05)	0.90 (2.50)	0.90 (2.47)	0.60 (2.40)	0.65 (2.80)	0.65 (3.06)	0.50 (3.07)	0.50 (1.31)	0.55 (2.34)
	1.85 (1.81)	2.00 (1.79)	2.10 (1.79)	1.55 (1.41)	1.70 (1.11)	1.70 (2.99)	0.75 (0.67)	1.35 (3.40)	0.80 (0.56)
	2.30 (1.91)	2.30 (2.01)	2.35 (2.81)	2.10 (3.07)	2.15 (4.53)	2.20 (5.05)	1.30 (1.78)	1.55 (2.31)	1.40 (1.80)
Site (3)	0.85 (1.88)	0.85 (1.47)	0.90 (1.42)	0.60 (1.47)	0.65 (1.56)	0.65 (1.70)	0.50 (1.84)	0.50 (0.78)	0.55 (1.24)
	1.85 (1.82)	1.95 (1.65)	2.05 (1.58)	1.25 (0.99)	1.25 (0.90)	1.25 (0.82)	1.00 (1.04)	1.05 (1.26)	1.05 (1.14)
	2.20 (3.18)	2.30 (3.64)	2.35 (4.73)	1.65 (4.81)	1.70 (2.78)	1.70 (2.13)	1.35 (2.67)	1.35 (1.90)	1.40 (3.61)
Site (4)	0.85 (1.88)	0.85 (1.47)	0.90 (1.42)	0.60 (1.47)	0.65 (1.56)	0.65 (1.70)	0.50 (1.84)	0.50 (0.78)	0.55 (1.24)
	1.85 (1.82)	1.95 (1.65)	2.05 (1.58)	1.25 (0.99)	1.25 (0.90)	1.25 (0.82)	1.00 (1.04)	1.05 (1.26)	1.05 (1.14)
	2.20 (3.18)	2.30 (3.64)	2.35 (4.73)	1.65 (4.81)	1.70 (2.78)	1.70 (2.13)	1.35 (2.67)	1.35 (1.90)	1.40 (3.61)
Site (5)	0.85 (0.94)	0.85 (0.98)	0.85 (0.96)	1.15 (1.22)	1.15 (1.11)	1.20 (1.03)	1.45 (3.04)	1.55 (15.2)	1.65 (1.63)
	1.20 (1.25)	1.25 (1.08)	1.25 (1.03)	1.60 (6.50)	1.70 (2.49)	1.75 (2.05)	1.80 (2.69)	1.85 (3.13)	1.90 (3.51)
	1.95 (1.47)	2.05 (1.30)	2.15 (1.05)	2.15 (1.69)	2.20 (1.80)	2.25 (1.86)	2.10 (1.56)	2.20 (1.41)	2.25 (1.35)
Site (6)	0.85 (0.94)	0.85 (0.98)	0.85 (0.96)	1.15 (1.22)	1.15 (1.11)	1.20 (1.03)	1.45 (3.04)	1.55 (15.2)	1.65 (1.63)
	1.20 (1.25)	1.25 (1.08)	1.25 (1.03)	1.60 (6.50)	1.70 (2.49)	1.75 (2.05)	1.80 (2.69)	1.85 (3.13)	1.90 (3.51)
	1.95 (1.47)	2.05 (1.30)	2.15 (1.05)	2.15 (1.69)	2.20 (1.80)	2.25 (1.86)	2.10 (1.56)	2.20 (1.41)	2.25 (1.35)

Tableau 5.2 : Fréquences des différents pics et leurs hauteurs en unité arbitraire pour la première interface étendue.

D'après les résultats des tableaux, on constate que l'ensemble des pics observés sur les spectres des densités d'états correspondent aux mêmes fréquences, mais avec des amplitudes différentes. De plus, ces pics se décalent vers les hautes fréquences avec le durcissement des constantes élastiques.

V. 6. La deuxième interface

Dans cette partie, nous étudions la diffusion d'ondes élastiques à travers une autre forme d'interface comme l'indique la figure 5.12. Deux réseaux triangulaires semi-infinis reliés par un réseau carré.

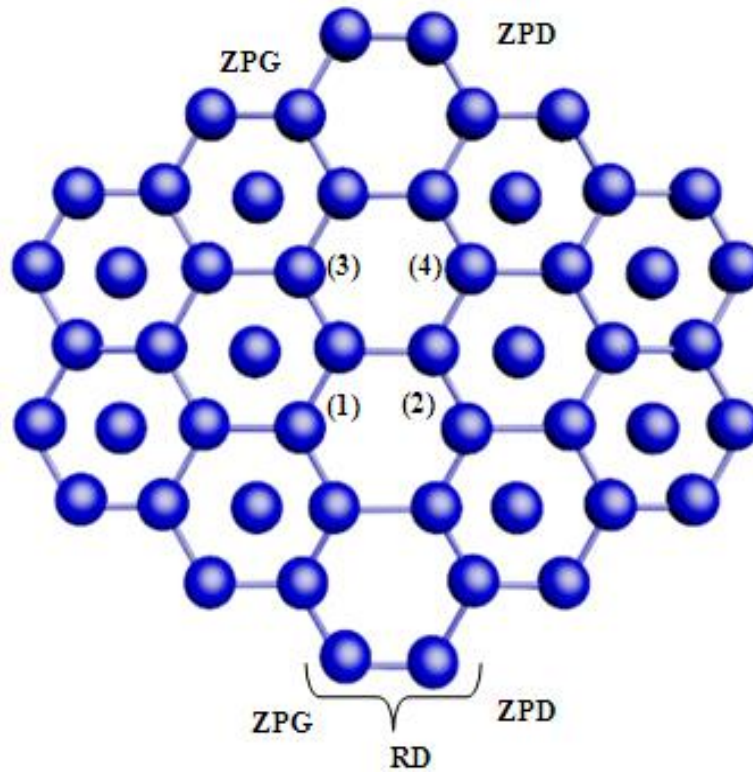
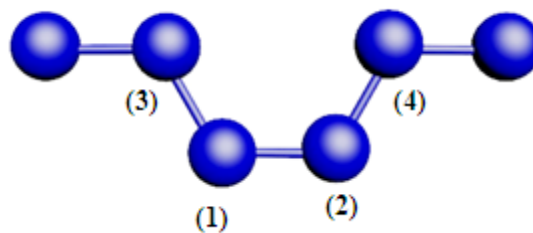


Fig.5.12 : Représentation schématique de la deuxième interface.

Notre étude est basée sur l'écriture de l'équation dynamique des atomes de la zone de défaut et l'application de la méthode de raccordement décrite au chapitre II. Pour résoudre ce système d'équations, selon un chemin armchair comme illustré sur le schéma suivant.



Dans le but de mieux comprendre l'influence de l'interface sur la diffusion dans les systèmes hexagonaux, nous avons considéré différents cas de l'environnement élastique allant de l'adoucissement au durcissement, en passant par l'homogénéité des constantes de force au niveau de l'interface.

V. 7. Résultats obtenus

Coefficients de transmission et de réflexion

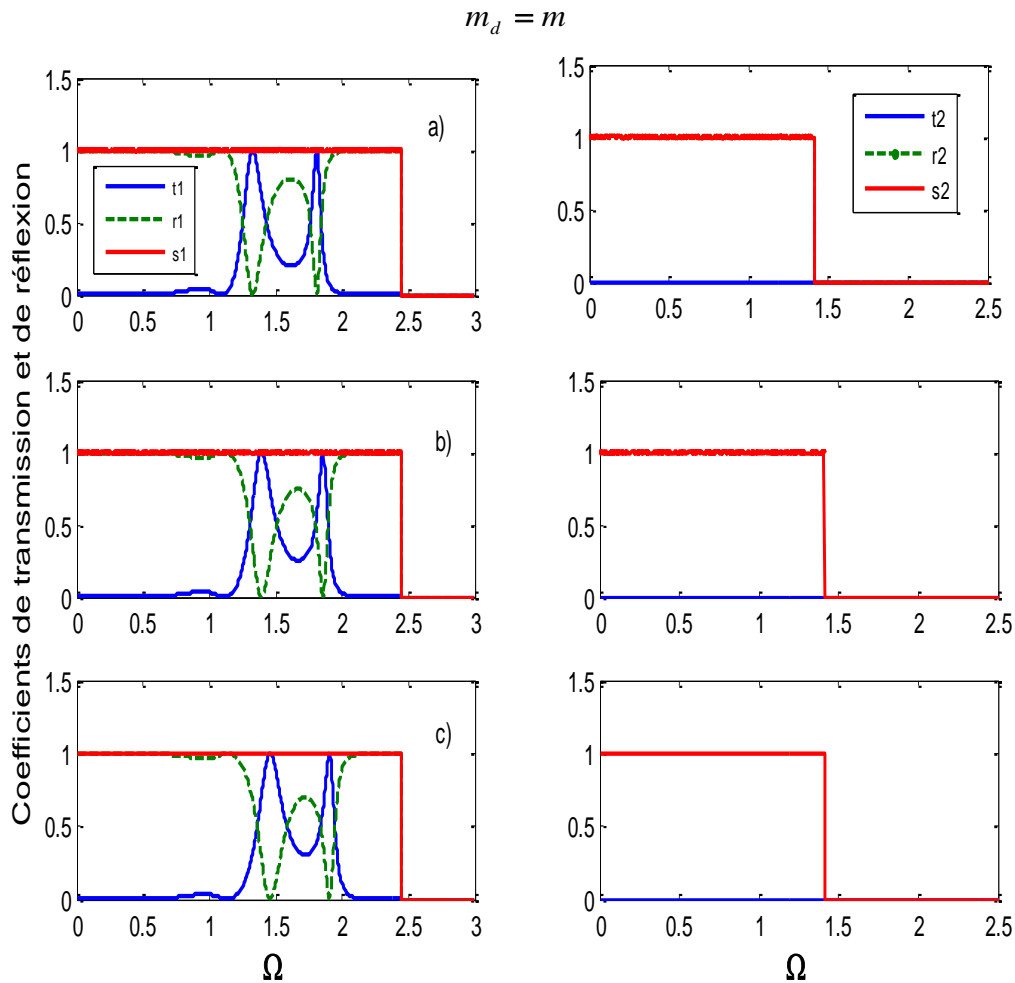


Fig.5.13 : Coefficients de transmission et de réflexion dans les deux modes, en fonction de Ω , pour les trois possibilités indiquées sur la figure. (a) Adoucissement, (b) Homogénéité et (c) Durcissement des contraintes.

Conductance phononique

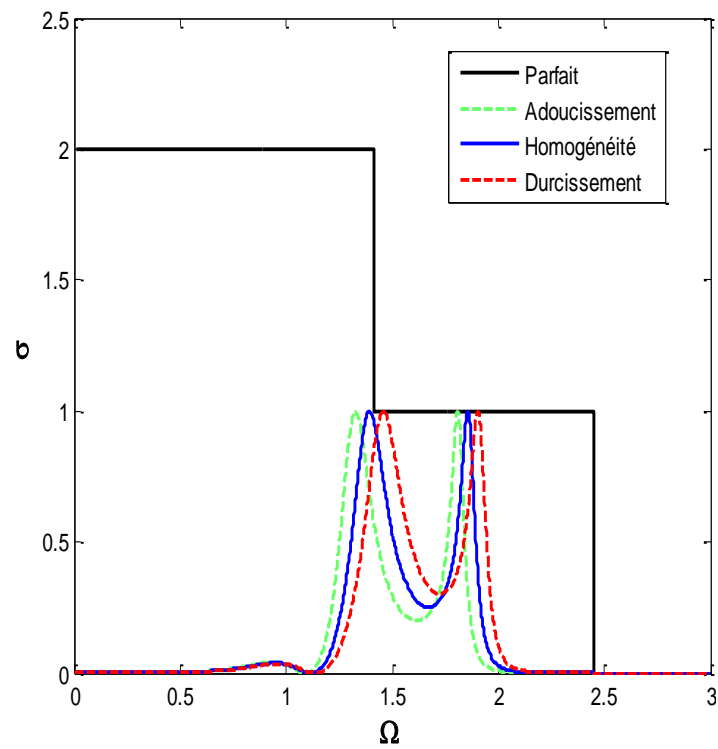


Fig.5.14 : Conductance phononique.

Densités spectrales

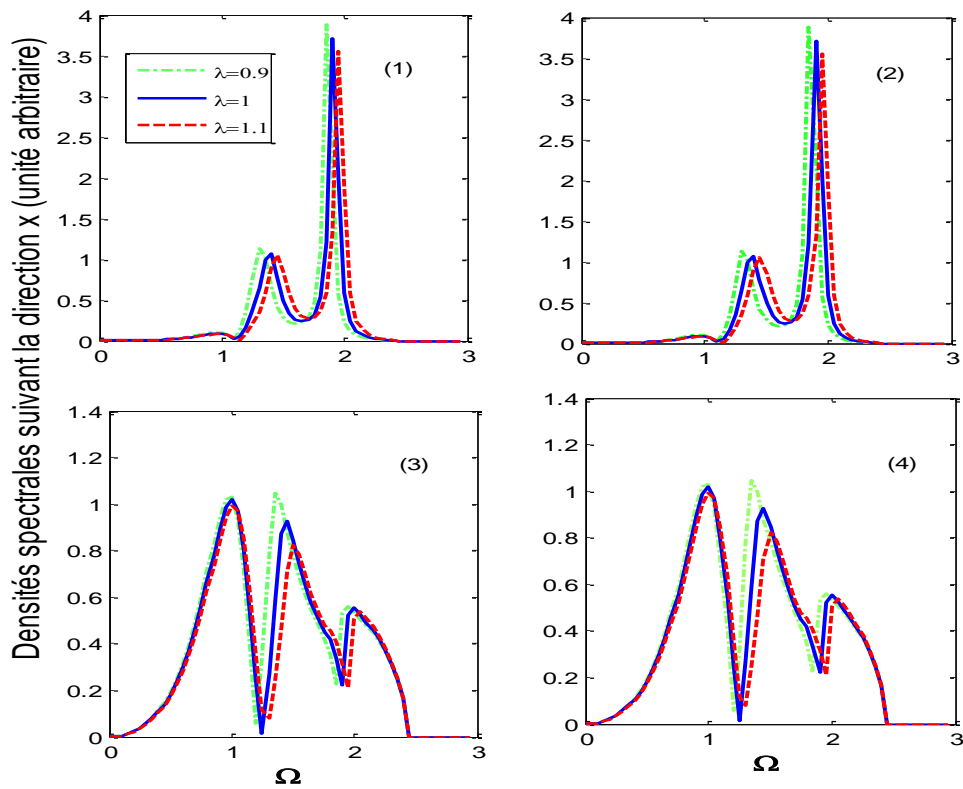


Figure 5.15 : Densités spectrales, suivant la direction x , des différents sites de la zone nanostructurée.

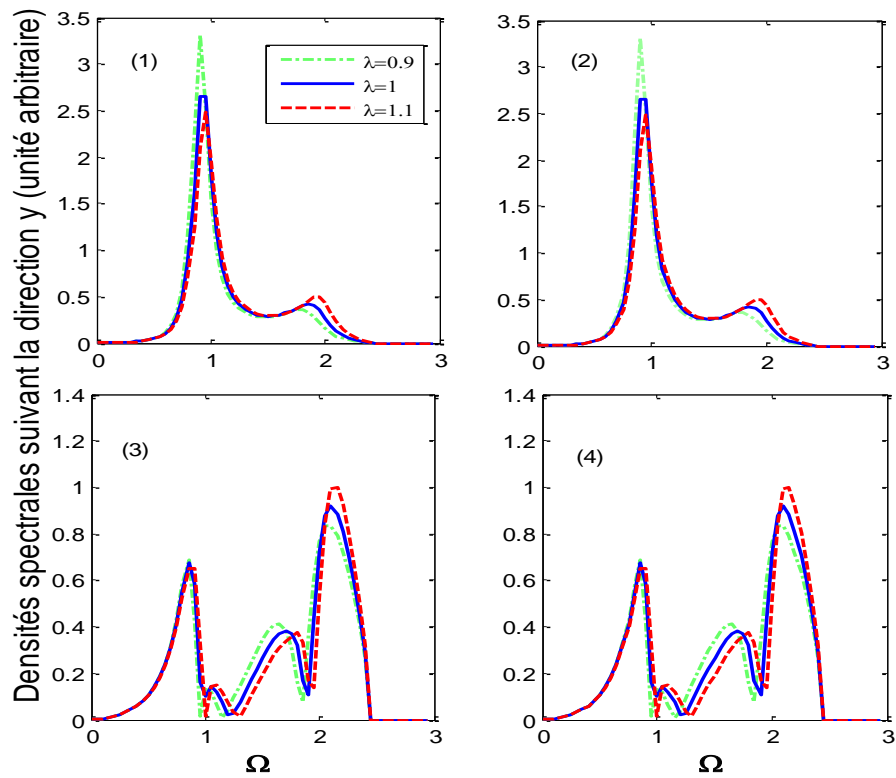


Figure 5.16 : Densités spectrales, suivant la direction y , des différents sites de la zone nanostructurée.

Densités d'états

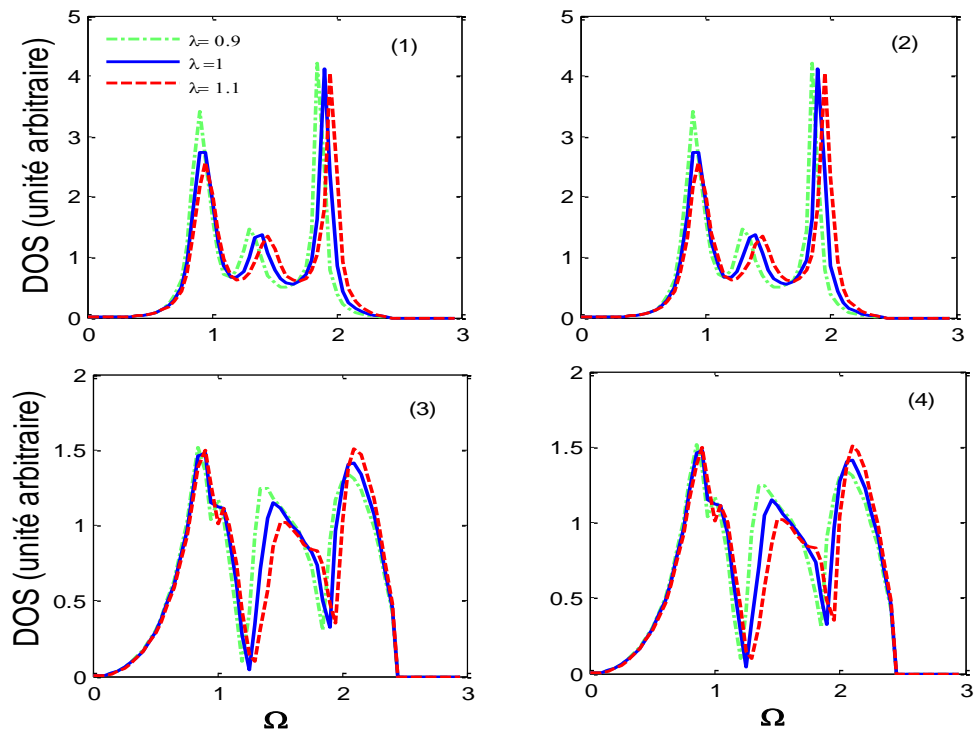


Figure 5.17: Densité d'états des sites irréductibles de la zone de défaut.

V. 8. Influence de l'étendu de la deuxième interface

Nous considérons le même système précédent, mais en augmentant la largeur de défaut entre les deux systèmes triangulaires semi-infinis (Fig. 5.18).

Afin de connaître l'influence de l'augmentation de la largeur d'interface sur l'onde incidente, nous avons tracé les courbes qui donnent les coefficients de transmission et de réflexion, la conductance phononique, densités d'états, ainsi que les courbes des densités spectrales, pour les différents cas de constantes de force.

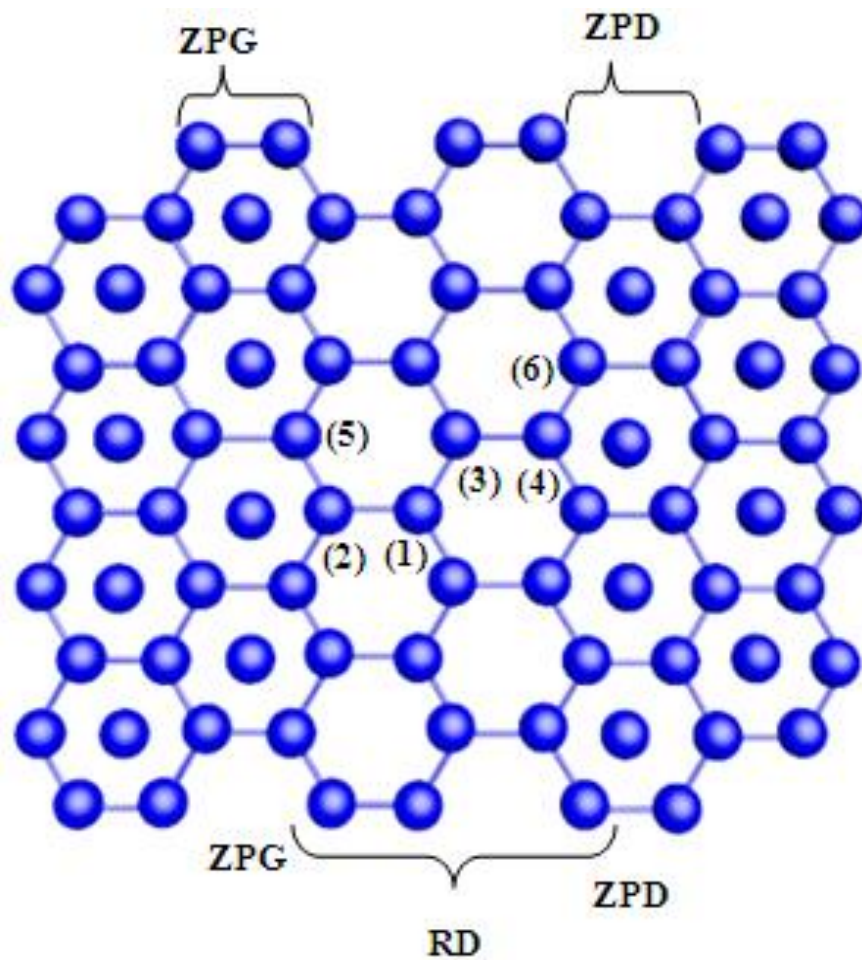


Figure 5.18 : Etendu de la deuxième interface.

V. 9. Résultats obtenus

Coefficients de transmission et de réflexion

$$m_d = m$$

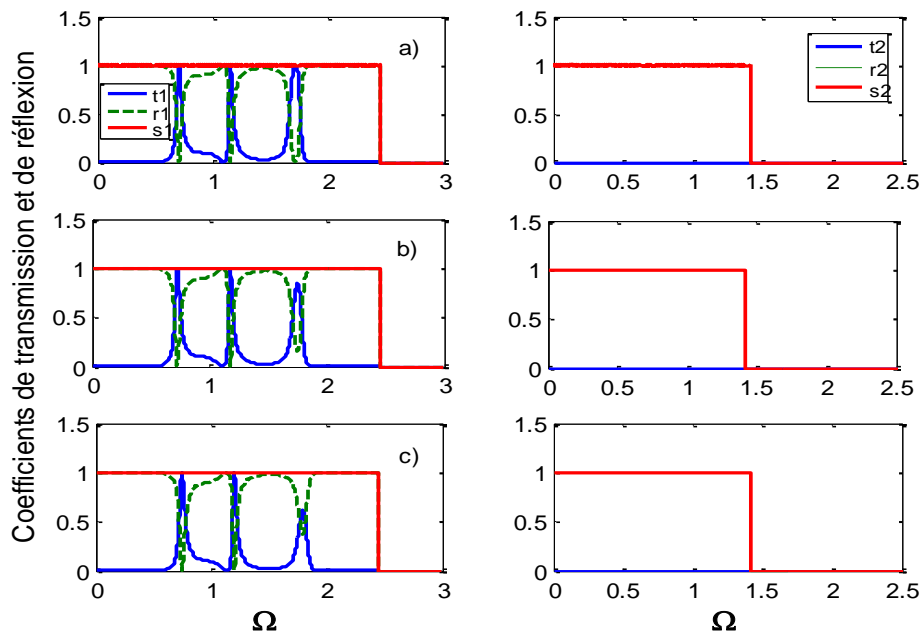


Fig.5.19 : Coefficients de transmission et de réflexion dans les deux modes, en fonction de Ω .

a) Adoucissement, b) Homogénéité et c) Durcissement.

Conductance phononique

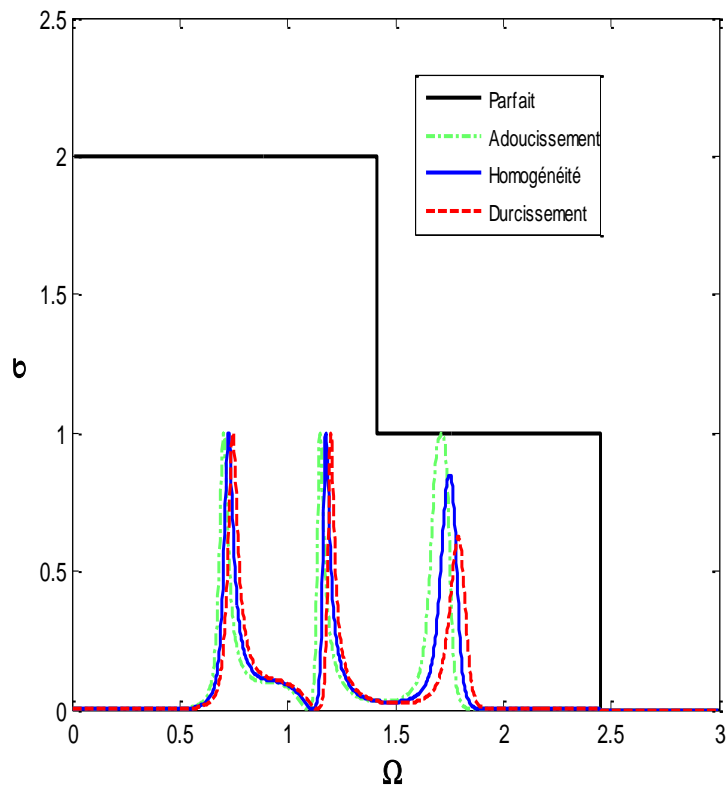


Fig.5.19 : Conductance phononique.

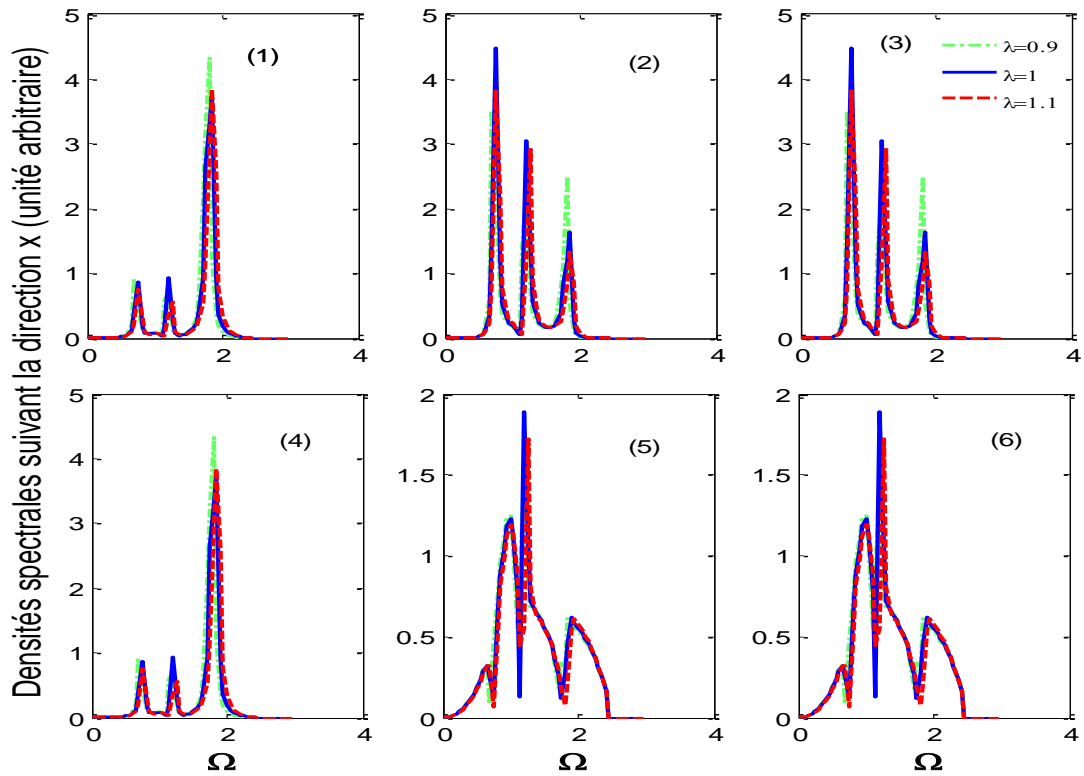


Figure 5.20 : Densités spectrales, suivant la direction x , des différents sites de la zone nanostructurée.

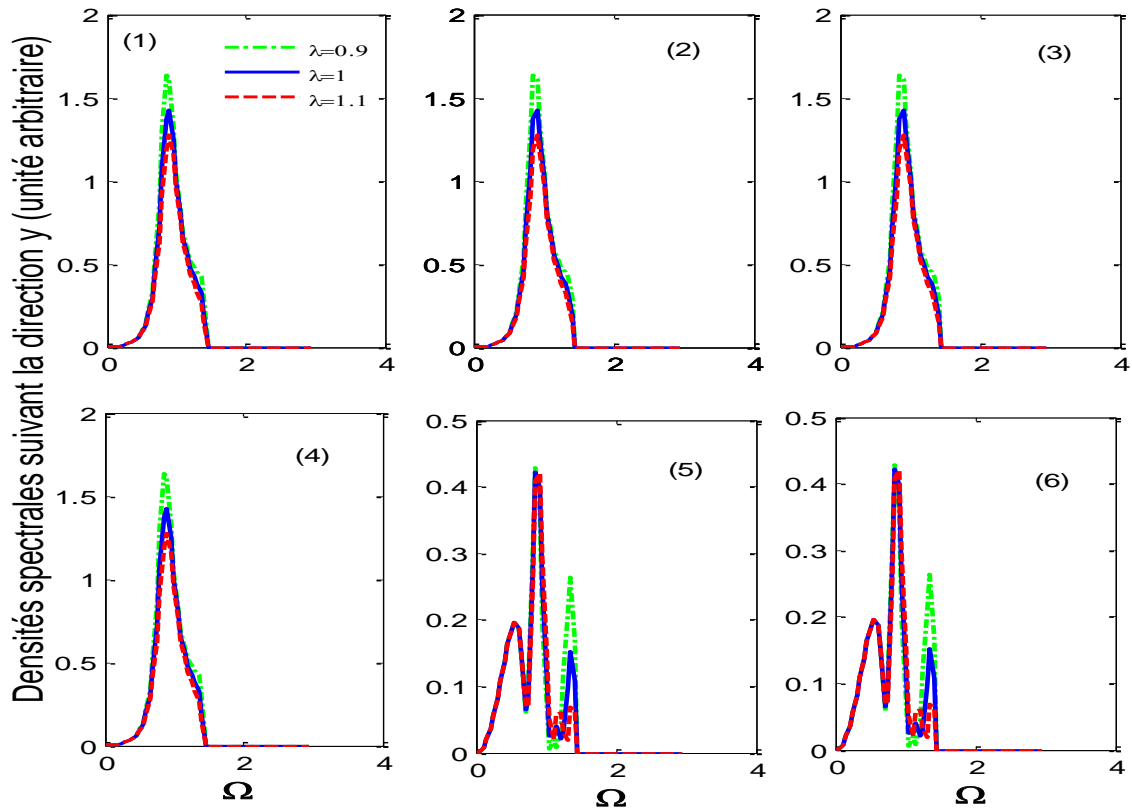


Figure 5.21 : Densités spectrales, suivant la direction y , des différents sites de la zone nanostructurée.

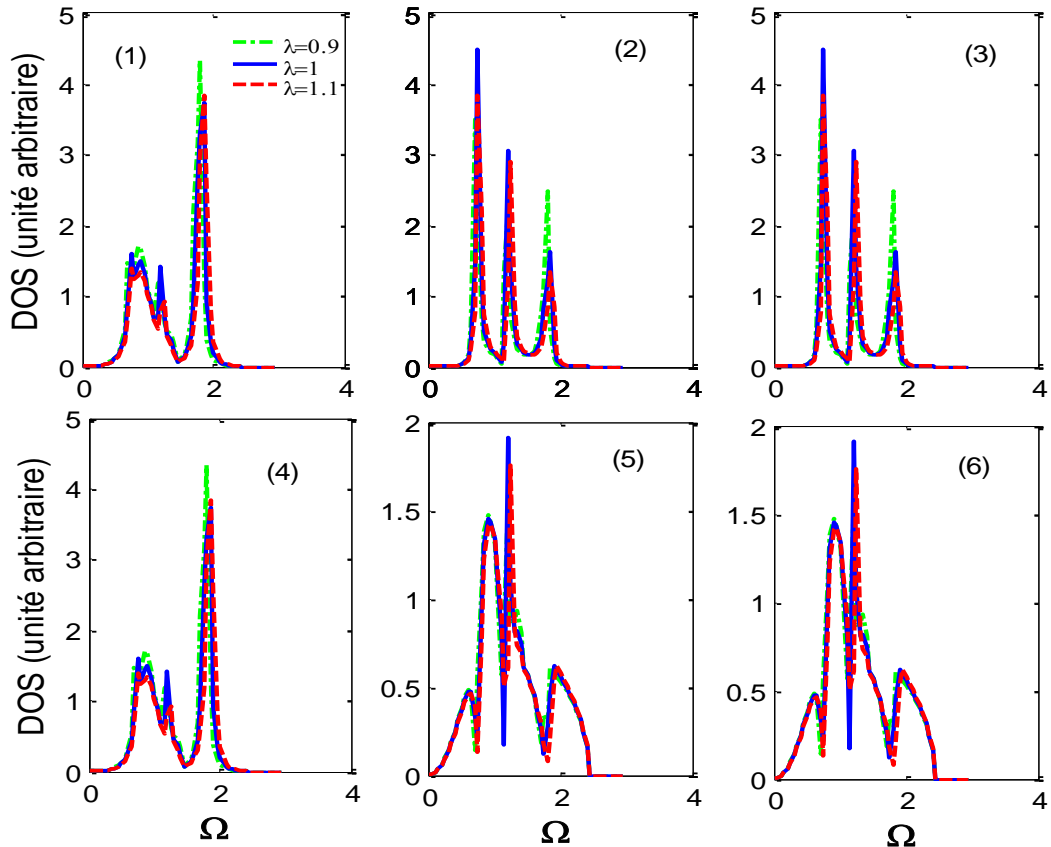


Figure 5.22 : Densités d'états des différents sites de la zone de défaut.

V. 10. Discussion et analyse des résultats obtenus

Coefficients de transmission et de réflexion

Les coefficients de transmission et de réflexion en fonction de la fréquence normalisée Ω sont représentés sur les figures 5.13 et 5.19, pour les deux interfaces représentées sur les figures 5.12 et 5.18, en considérant aussi trois possibilités de l'environnement élastique λ . On constate que l'on retrouve bien les plages de fréquence de propagation des deux modes de la structure parfaite, là où s'effectuent la transmission et la réflexion.

Nous avons classé les figures par lignes. La première correspond à $k_d < k$ cas d'un adoucissement, la deuxième à $k_d = k$ cas d'une homogénéité et la dernière correspond à $k_d > k$ cas d'un durcissement de constantes de forces. Nous avons aussi classé par colonnes les deux modes de propagation.

Sur les figures (5.13 et 5.19), on observe que les spectres de transmission présentent des oscillations qui correspondent aux positions $\Omega = 1.32, 1.80$ pour la deuxième interface et $\Omega =$

0.72, 1.18, 1.74 et 1.79 pour l'interface étendue. On remarque que ces oscillations se déplacent vers les hautes fréquences avec le durcissement de constantes de force au niveau de l'interface.

On remarque aussi, pour le mode (1), la transmission commence à zéro, puis présente une série de pics de résonnants et des oscillations pour s'annuler dans la limite des fréquences maximales. Les pics observés sont liés à la présence d'états discrets à ces fréquences. Certaines sont identifiées comme étant des résonances de type Fano, qui sont dues à une interaction entre les états localisés dans la région du défaut et les modes propagants des deux sous-systèmes parfaits qui se trouvent de part et d'autre de la zone interface. Pour le mode (2), la transmission est totale dans les trois cas des constantes élastiques. En effet, le défaut n'a pas d'influence pour ce mode.

On signale aussi l'absence de résonances de type Fabry Péro pour la deuxième interface et son étendue, ceci est due à la nature de l'interface qui joint les semi-systèmes hexagonaux et le chemin suivi pour décrire le mouvement des atomes.

Conductance phononique

Sur les Fig.5.14 et Fig.5.19, nous avons tracé, pour la deuxième interface et son étendue, l'allure des conductances phononique $\sigma(\Omega)$, dans les trois possibilités de l'environnement atomique, en fonction de l'énergie de diffusion Ω . Nous avons représenté aussi celle du guide d'ondes parfait sur la même courbe afin de faire une comparaison et de noter les diverses modifications induites par l'existence des inhomogénéités. L'écart entre $\sigma(\Omega)$ et sa valeur effective donne une mesure de la réflexion causée par la diffusion phononique via l'interface.

Les conductances présentent des allures similaires pour les différentes contraintes de forces avec un décalage vers les hautes fréquences avec le durcissement des contraintes, et une valeur nulle, à très basses fréquences.

Nous remarquons, aussi, sur les courbes des conductances phononiques des oscillations à formes complexes. Elles sont dues aux multiples réflexions sur les limites des zones d'interfaces. En outre, plusieurs pics sont observés, dont la plupart correspondent aux bornes des intervalles des paliers de la conductance du système hexagonal parfait. Le nombre des oscillations est plus important dans le cas de l'interface étendue par rapport à celle qui ne contient pas le défaut étendu. Ces résultats prouvent que la conductance est une fonction

dépendante de la nature et la largeur de l'interface qui relie les deux structures triangulaires semi-infinies.

Densités spectrales et densités d'états

Nous avons calculé les densités d'états et les densités spectrales de phonons pour les deux interfaces inhomogènes à structures cristallographiques hexagonales. Pour les mêmes atomes irréductibles indiquées sur les figures 5.12 et 5.18. Ces résultats sont rapportés sur les Fig.5.15, 5.16, 5.17, 5.20, 5.21 et 5.22. Pour chaque interface, nous avons analysé les trois possibilités du choix des constantes de force.

Les densités spectrales suivant la direction ox :

Sur les figures (5.15 et 5.20), quelque soit l'atome considéré dans la direction (ox), on souligne la présence d'un ensemble de pics de largeurs et d'amplitudes différentes qui s'étalent sur une plage de 1.00 à 2.15. Pour l'atome (1) et (2) de la deuxième interface, on note un double pic de résonances de formes variées, et d'amplitudes croissantes avec l'augmentation de la fréquence, qui correspondent aux fréquences $\Omega = 1.45$ et $\Omega = 1.95$. Ces pics se décalent vers les hautes fréquences avec le durcissement des constantes de force au niveau de l'interface. Ce comportement peut être dû à la position de ces atomes qui se situent entre les deux systèmes semi infinis du gauche et de droite. De même, les atomes (3) et (4), ont un comportement similaire. On signale aussi la présence d'un ensemble de pics qui se confondent complètement sur la plage de propagation, sauf une légère différence d'amplitude qui est relevée sur le deuxième pic. Cette amplitude est importante dans le cas d'adoucissement de constante de forces.

Pour les atomes (1) et (4) de la deuxième interface étendue, on constate la présence d'un ensemble de pics de résonances qui s'étendent sur un domaine de fréquence $0.45 \leq \Omega \leq 2.20$. Elles se répartissent comme suit : deux pics de faibles amplitudes aux fréquences $\Omega = 0.75$ et $\Omega = 1.20$, et leurs amplitudes sont décroissantes avec l'augmentation de λ . Un autre pic est observé à la fréquence $\Omega = 1.80$, son amplitude est accentuée par rapport aux deux autres pics. Pour les sites atomiques (2) et (3), on constate sur les courbes des densités spectrales, un ensemble de pics de résonances qui s'étendent sur le domaine de fréquences $0.60 \leq \Omega \leq 2.00$. On note que ces résonances ont d'amplitudes plus importantes à faible fréquences, leurs répartitions sur les spectres sont les suivantes : $\Omega = 0.70$, $\Omega = 1.25$ et $\Omega = 1.80$, avec une amplitude croissante dans le cas d'homogénéité des constantes de force.

Pour les atomes (5) et (6), on note un ensemble de pics de résonances de formes variées qui s'étalent sur un domaine de fréquences $0.25 \leq \Omega \leq 2.45$, plus au moins significatifs qui se répartissent sur le spectre de la manière suivante : $\Omega = 0.65$, $\Omega = 1.00$, $\Omega = 1.20$ et $\Omega = 1.95$, dont le comportement est similaire par rapport à la variation de λ .

Pour tous les atomes formant le site irréductible, les pics observés sur les spectres des densités spectrales, se décalent légèrement vers les hautes fréquences avec le durcissement des constantes de forces au niveau de l'interface.

En conclusion, on peut souligner que pour les différents atomes, la composante suivant ox de la densité spectrale présente un pic d'oscillation collectif au voisinage de $\Omega = 1.80$. Ce résultat indique que ce sont les mêmes phonons qui excitent les modes résonants dans les deux systèmes hexagonaux semi-infinis de part et d'autre du domaine de l'interface.

Les densités spectrales suivant la direction oy :

Sur les figures (5.16 et 5.21), on constate aussi la présence d'un ensemble de pics de résonances de formes variées, de largeurs et d'amplitudes différentes qui s'étalent sur une plage de fréquences $0.00 \leq \Omega \leq 2.5$.

La composante suivant oy de la densité spectrale des atomes (1) et (2), de la deuxième interface, présente un double pic de formes variées, et d'amplitudes décroissantes avec l'augmentation de la fréquence ; contrairement à la direction ox . Ces derniers correspondent aux fréquences $\Omega = 0.95$ et $\Omega = 1.95$. On note que ce dernier est de faible amplitude par rapport au premier pic de résonance. En revanche, les atomes (3) et (4) ayant le même environnement, ont le même spectre de vibration. Ces résultats sont conformes aux effets évidents de symétrie.

Pour les atomes (1), (2), (3) et (4) de la deuxième interface étendue, on note la présence d'un pic de résonance qui s'étend sur un domaine de fréquence $0.00 \leq \Omega \leq 1.60$. Ce dernier est insensible à l'environnement élastique. Par contre, la courbe de densité spectrale des atomes (5) et (6) présente un ensemble de pics de résonances plus au moins significatifs qui s'étalent sur la plage de fréquence $0.00 \leq \Omega \leq 1.5$. En plus, elles ont des amplitudes différentes qui diminuent en fonction de λ (cas de durcissement de constantes de forces pour le dernier pic de résonance).

Les densités d'états

Les figures (5.17 et 5.22) donnent les courbes des densités d'états, respectivement, pour les atomes formant les sites irréductibles de la zone interfaciale, en fonction des paramètres du

système. On note la présence de plusieurs oscillations et pics de résonances dont certaines sont de type Fano. Ils sont observés à différentes fréquences et ont différentes amplitudes, nous les avons résumés dans les tableaux (5.1 et 5.2) pour la deuxième interface et son étendu.

Deuxième interface				
Sites atomique	(1)	(2)	(3)	(4)
$\lambda=0.9$	0.90 (3.41) 1.30 (1.46) 1.85 (4.21)	0.90 (3.41) 1.30 (1.46) 1.85 (4.21)	0.85 (1.51) 1.35 (1.24) 2.00 (1.30)	0.85 (1.51) 1.35 (1.24) 2.00 (1.30)
$\lambda=1$	0.92 (2.74) 1.40 (1.37) 1.90 (4.12)	0.92 (2.74) 1.40 (1.37) 1.90 (4.12)	0.90 (1.47) 1.45 (1.14) 2.05 (1.38)	0.90 (1.47) 1.45 (1.14) 2.05 (1.38)
$\lambda=1.1$	0.95 (2.56) 1.45 (1.35) 1.95 (4.04)	0.95 (2.56) 1.45 (1.35) 1.95 (4.04)	0.90 (1.50) 1.55 (1.02) 2.10 (1.50)	0.90 (1.50) 1.55 (1.02) 2.10 (1.50)

Tableau 5.1 : Fréquences des différents pics et leurs hauteurs en unité arbitraire de la deuxième interface.

Etendu de la deuxième interface						
Sites atomique	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
$\lambda=0.9$	0.70 (1.45) 1.20 (1.21) 1.80 (4.3)	0.70 (3.50) 1.20 (2.25) 1.80 (2.49)	0.70 (3.50) 1.20 (2.25) 1.80 (2.49)	0.70 (1.45) 1.20 (1.21) 1.80 (4.3)	0.60 (0.47) 0.90 (1.47) 1.20 (1.56) 1.90 (0.58)	0.60 (0.47) 0.90 (1.47) 1.20 (1.56) 1.90 (0.58)
$\lambda=1$	0.75 (1.45) 1.20 (1.42) 1.85 (3.73)	0.75 (4.49) 1.20 (3.05) 1.85 (1.63)	0.75 (4.49) 1.20 (3.05) 1.85 (1.63)	0.75 (1.45) 1.20 (1.42) 1.85 (3.73)	0.60 (0.47) 0.90 (1.45) 1.20 (1.90) 1.95 (0.58)	0.60 (0.47) 0.90 (1.45) 1.20 (1.90) 1.95 (0.58)
$\lambda=1.1$	0.76 (1.38) 1.26 (0.93) 1.86 (3.85)	0.75 (3.83) 1.25 (2.90) 1.85 (1.33)	0.75 (3.83) 1.25 (2.90) 1.85 (1.33)	0.76 (1.38) 1.26 (0.93) 1.86 (3.85)	0.65 (0.46) 0.95 (1.41) 1.25 (1.75) 2.00 (0.58)	0.65 (0.46) 0.95 (1.41) 1.25 (1.75) 2.00 (0.58)

Tableau 5.1 : Fréquences des différents pics et leurs hauteurs en unité arbitraire de la deuxième interface étendue.

Signalons que même si les pics sont observés aux mêmes fréquences ou à des proches fréquences, leurs amplitudes sont différentes, compte tenu de leur environnement élastique.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur de l'interface sur les propriétés de diffusion élastique de phonon dans un guide d'ondes parfait formé de deux structures hexagonales semi-infinies. Notre approche numérique basée sur le principe de Landaure-Büttiker s'appuie sur la méthode de raccordement. Nous avons considéré deux types d'interfaces, et ce, pour relever l'impact de sa forme géométrique sur les propriétés vibrationnelles. Pour décrire le mouvement des atomes formant les sites irréductibles, nous avons suivi un chemin zigzag pour la première interface et armchair pour le deuxième type d'interface.

Pour la première interface, les spectres de transmission et de réflexion, présentent des oscillations de type Fabry-Pérot. Elles sont dues aux interactions entre multiples ondes diffusées dans la région perturbée auxquelles se superposent des résonances de type Fano issues du couplage entre un continuum et un état discret de l'interface. En revanche, pour la deuxième interface, on note la présence des résonances de type Fano et l'absence de résonances de type Fabry-Pérot, ce qui est dû à la nature de l'interface qui joint les deux semi-systèmes hexagonaux et le chemin suivi pour décrire le mouvement des atomes.

La présence d'une interface dans une structure modifie considérablement ses propriétés mécaniques et vibrationnelles par la création d'états localisés et par la diffusion de phonons dans le volume et à la surface du matériau.

Références

- [1] C. Naud *Ann. Phys. Fr.*, Vol. 27, N°5, pp. 1-140 (2002).
- [2] S. Patole, M. Islam, R. C. Aiyer and Shailaja, *J. Mat.s Sc.* 41, 5602 (2006).
- [3] S. Chotikaprakhan, A. Haj-Daoud, E. Neubauer, J. Pelzl, B.K. Bein and R. Meckenstock. *Eur. Phys. J. Special. Topics* 153, 391-394 (2008).
- [4] N. Shibata, S. D Findlay, S. Azuma, T. Mizoguchi, T. Yamamoto, Y. Ikuhara., *Nature Materials* 8, 654–658 (2009).
- [5] P. Masri and B. Djafari-Rouhani *J. Phys. Colloques* 45 (C5), 37 (1984).
- [6] M. Leans and J. C. Inkson, *Semiconductor Science and Technology*, 4, pp. 138-140 (1989).
- [7] Mikhail V. Kisin ,Michael A. Stroschio ,Gregory Belenky,a) Vera B. Gorfinkel, and Serge Luryi, *J. Appl. Phys.* 83, 9 (1998).
- [8] W. Zhang ,T. S. Fisher and N. Mingo, *J. Heat Transfer* 129, 481 (2007).
- [9] A. Taisne, B. Décamps and L. Priester, *J. Phys. IV France* 106,43 (2003).
- [10] T. Methfessel and H. J. Elmers, *Surface science*, 603, 462 (2009).
- [11] M. Stengel, D. Vanderbilt & N. A. Spaldin , *Nature Materials* 8, 392 - 397 (2009).
- [12] Verbeeck, G. V. Tendeloo, A. Brinkman & H. Hilgenkamp ,*Nature Materials* 5, 556 – 560 (2006).
- [13] Geurts, U. Bass, S. Mahapatra, K. Brunner, T. Muck and V. Wagner, *J. Phys. IV France* 132, 307 (2006).
- [14] G. Le Lay, *J. Phys. IV France* 07, C6-115-C6-125 (1997).
- [15] H. Alves, A. S. Molinari, H. Xie and A. F. Morpurgo *Nature Materials* 7, 574 (2008).
- [16] R. Landauer, *Phylos.* 21, 863 (1970).
- [17] R. Landauer, *Z. Phys. B* 68, 217 (1987).
- [18] R. Landauer, *J. Phys.: Condensed Matter* 1, 8099 (1989).
- [19] C. Berthod, F. Gagel and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 50, 18299 (1994).
- [20] T. E. Feuchtwang, *Phys. Rev.*, 155, 731 (1967).
- [21] J. Szeftel and A. Khater, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 20, 4725 (1987).
- [22] H. Grimech and A. Khater, *Surf. Sci.* 323 (1995).
- [23] R. Tigrine. A. Khater, B. Bourahla, M. Abou Ghantous and O. Rafil, *Eur. Phys. J. B* 62, 59, (2008).
- [24] J. Szeftel, A. Khater, F. Mila, S. D’Addato and N. Auby, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 21, 2113 (1988).
- [25] M. Belhadi, A. Khater , O. Rafil, J. Hardy and R. Tigrine, *Phys Stat Sol. (b)* 228, 685 (2001).
- [26] A. Khater, J. Hardy, M. Belhadi, O. Rafil, R. Tigrine and K. Maschke *Deuxième Colloque Franco-Libanais sur les Sciences des Métaux (CSM2)*, (2000).
- [27] M. Belhadi, O. Rafil, R. Tigrine, A. Khater, J. Hardy, A. Virilouvet and K. Maschke, *Eur. Phys. J. B* 15, 435 (2000).
- [28] M. Belhadi, A. Khater, J. Hardy and K. Maschke, *Eur. Phys. J. App* 35, 185 (2006).
- [29] M. Belhadi, A. Khater, *Surf. Rev. Lett*, 11, 99 (2004).
- [30] R. Tigrine, A. Khater, M. Belhadi and O. Rafil, *Surf. Sci.* 580, 1-10 (2005).
- [31] M. Belhadi, A. Khater and K. Maschke, *Surf Rev. Lett*, 11, 1, 87 (2004).
- [32] R. Tigrine, A. Khater, O. rafil, M. belhadi and J. Hardy, *phys. stat. sol. (b)* 239, 144 (2003).
- [33] R. Tigrine, A. Khater, O. Rafil and M. Belhadi, *Mod. physi Lette. B*, 19, Nos 13 & 14, 625 (2005).

Chapitre VI

Dynamique des structures hexagonales 3D cas des nanotubes de carbone

Introduction

Depuis la découverte des nanotubes de carbone (NTC) par Ijima en 1991[1], une intense activité de recherche s'est développée autour de ces objets caractérisés par de multiples propriétés physiques. Ces nano-objets ont stimulé des recherches dans des domaines très variés, tant au niveau académique et fondamental qu'au sein des unités de recherche et développement. Ils constituent ainsi un élément moteur des nanotechnologies et des nanosciences en général. De nombreuses applications sont envisagées pour la réalisation de dispositifs électroniques et optoélectroniques, de batterie, des capteurs chimiques ou biologiques, ...

Les nanotubes de carbone (CNT) de par leurs dimensions (des diamètres allant de 1nm à plusieurs dizaines de nm pour des longueurs de plusieurs micromètres) se situent entre la molécule unique de structure bien déterminée et le solide, qui est défini par un réseau atomique périodique et un système de défauts structuraux. Ils sont de ce fait un système mésoscopique par excellence. Mais ce qui distingue les nanotubes des autres systèmes mésoscopiques c'est leur structure géométrique unique à la base de propriétés électroniques exceptionnelles. En effet, leur structure cylindrique dérivée de la structure bidimensionnelle du graphène leur confère entre autre, la possibilité de passer d'un état semi-conducteur à un gap modulable à un état métallique en ajustant simplement le diamètre. Ceci reste jusqu'à aujourd'hui, une propriété unique aux nanotubes de carbone.

Les CNT présentent une morphologie structurale unique pour l'adsorption de l'hydrogène. Leur canal interne susceptible d'être rempli et leur grande surface spécifique font des candidats potentiels au stockage d'hydrogène [2, 3].

Dans ce chapitre, nous nous basons sur la matrice dynamique du nanotube de carbone pour étudier la dispersion des ondes élastiques par le système suivant deux types d'enroulement de nanotubes ; type armchair (10, 10) et de type zigzag (10, 0). Nous déterminons aussi les densités d'états d'un système parfait.

VI.1. Les formes allotropiques du carbone

Le carbone (symbole C), est le premier élément de la famille des cristallogènes. Il a pour numéro atomique $Z = 6$ et une masse atomique de $M = 12 \text{ g.mol}^{-1}$. C'est un élément tétravalent qui a la particularité de former des complexes moléculaires d'une grande stabilité. De ce fait, le carbone tient une place importante sur la Terre puisqu'il est l'élément de base de la chimie du monde du vivant.

Le carbone à l'état pur et dense existe principalement sous deux formes cristallines : le graphite et le diamant [4-5]. En 1985, une nouvelle forme de structure formée uniquement d'atomes de carbone est découverte, ce sont les fullerènes. En 1991, le nanotube de carbone est identifié comme la structure tubulaire de carbone, imposant une structure localement hexagonale et plane [5].

VI.1.1. Structure du graphite

Parmi les formes allotropiques du carbone (graphite, diamant), c'est le graphite qui est thermodynamiquement la forme la plus stable et la plus abondante [6]. Il est exclusivement constitué de carbone à caractère sp^2 . Celui-ci, lié à trois atomes voisins, s'organise sous la forme de plans hexagonaux, appelés plans de graphène (Figure (6.1)). Ces plans, faiblement liés entre eux par des forces de Van der Waals, forment par empilement, la structure graphitique (distance inter-plan : $3,4 \text{ \AA}$).

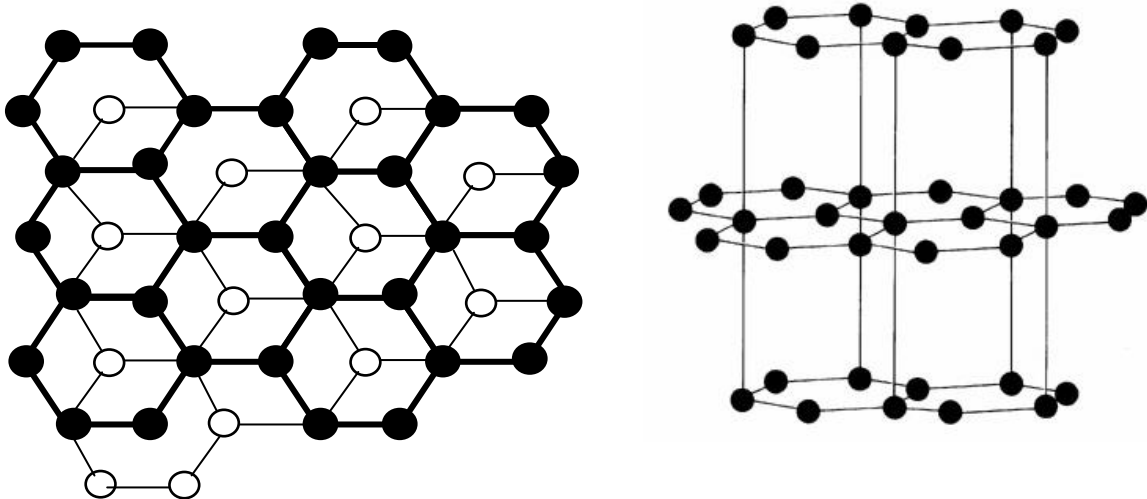


Figure 6.1 Structure cristallographique du graphite.

VI.1.2. Le diamant

La seconde forme allotropique du carbone est le diamant (voir figure (6.2)). La structure du diamant dérive de la structure cubique à faces centrées avec l'occupation supplémentaire de 4 des 8 sites tétraédriques. Les atomes de carbone y sont hybridés sp^3 . Il existe plusieurs structures cristallines du diamant [7], comme le diamant hexagonal ou la lonsdaléite. La structure la plus courante est de loin le diamant cubique. Le diamant est un matériau transparent possédant des propriétés mécaniques uniques puisqu'il est le plus dur des matériaux naturels.

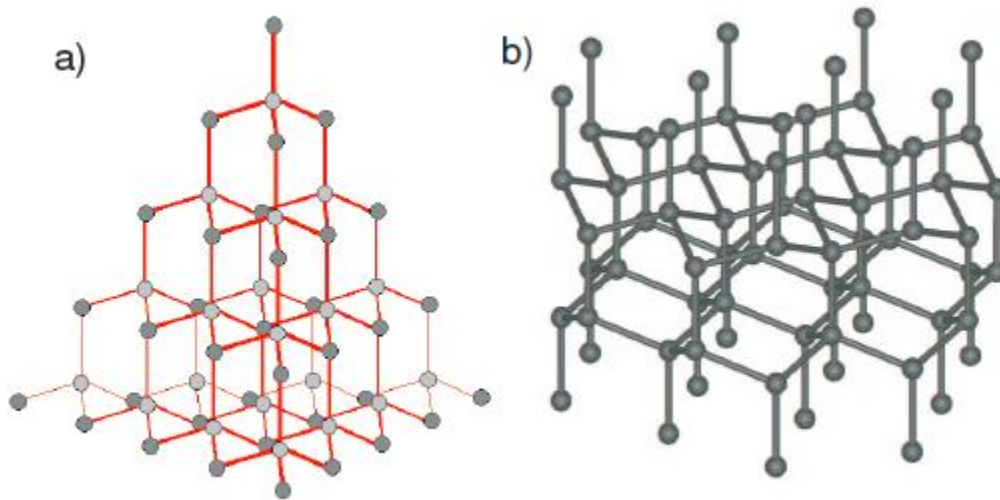


Fig. 6. 2 : -a) structure diamant b) structure diamant hexagonal (lonsdaléite).

VI.1.3. Les fullerènes

En 1985, R. Smalley, H. Kroto et R. Curl [8], ont découvert une nouvelle forme d'organisation du carbone, la molécule C_{60} , qui comprend 60 atomes de carbone disposés aux sommets d'un polyèdre régulier dont les facettes sont des hexagones et des pentagones à l'image d'un ballon de football.

Il est intéressant de noter que cette structure avait été prévue théoriquement bien des années avant sa première observation expérimentale. D. Jones fut le premier à proposer que des défauts structuraux dans une feuille de graphène, tels que le remplacement de certains hexagones par des pentagones, pourraient induire la courbure du feuillet jusqu'à refermer complètement celui-ci sur lui-même. La structure électronique de ces molécules fut même calculée dès 1970 par Ozawa, puis en 1972 par Bochvar et Galpern [9].

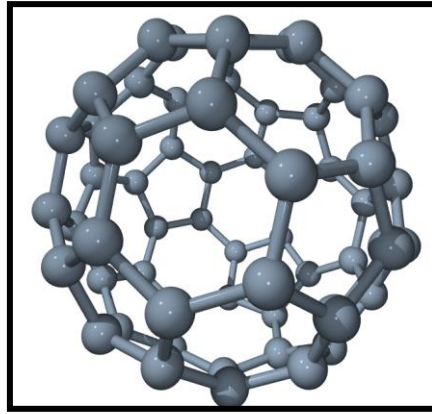


FIG. 6. 3: Fullerène C₆₀.

VI.1.4. Les Nanotubes de Carbone

En 1991, après une expérience de synthèse de fullerènes, S. Iijima observe en microscopie électronique en transmission [1] des structures nanométriques constituées de tubes coaxiaux emboîtés à la façon de poupées russes : les nanotubes de carbones multifeuillets [10].

Les nanotubes de carbones monofeuillets ont été découverts en 1993 par deux équipes différentes, S. Iijima *et al.* et D. Bethune *et al.* [11, 12]. Ils ont été produits par la méthode de l'arc électrique en ajoutant des particules métalliques catalytiques. Le diamètre moyen des nanotubes monofeuillets est de l'ordre du nanomètre.

La découverte des nanotubes va créer un engouement fort dans la communauté scientifique puisque les études des nanotubes de carbone connaîtront des développements importants en chimie, physique, biologie, ...

VI.1.4.1 Structure des nanotubes de carbone

Un nanotube de carbone monofeuillet consiste en un cylindre formé par l'enroulement sur lui-même d'un plan de base du graphite (feuillelet de graphène, composé d'atomes de carbone hybridés sp^2 et arrangés de manière à former des hexagones). Chaque extrémité du tube peut être fermée par un couvercle contenant 6 pentagones, de sorte que les couvercles forment un fullerène s'ils sont regroupés [13]. Il existe différentes manières de construire un cylindre en enroulant un feuillelet de graphène. Deux seulement d'entre elles conduisent à des structures non-chirales qui sont dénommées *armchair* et *zigzag* (Fig (6.4)).

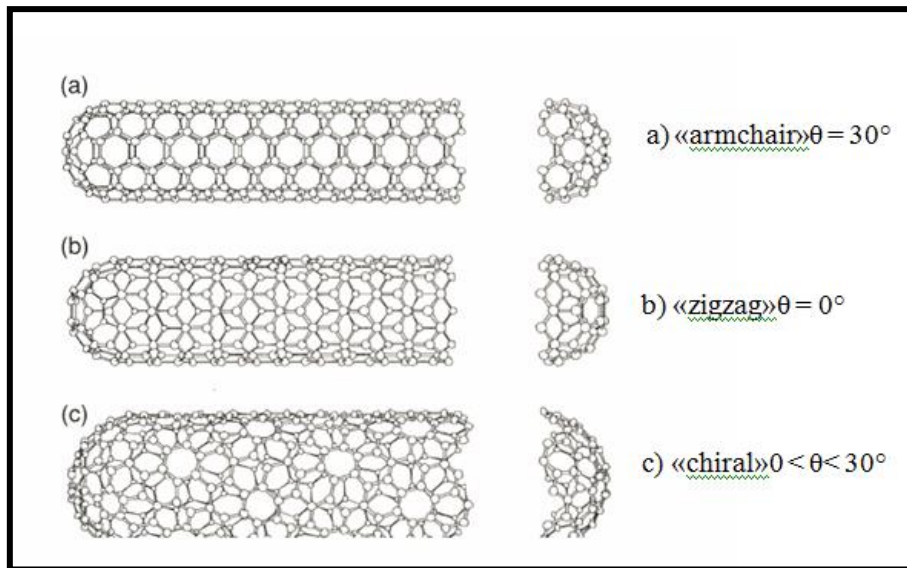


Figure 6.4 : Structures des NTC : (a) armchair, (b) zigzag et (c) hélicoïdal [14].

L'enroulement d'un feuillet de graphène peut être représenté par un vecteur auquel correspondent deux indices entiers notés n et m . La notation (n, m) représente alors le point du réseau qui peut être utilisé pour déterminer le diamètre et l'hélicité du tube obtenu lorsque le feuillet de graphène est enroulé sur lui-même de telle sorte que les points d'origine $(0, 0)$ et (n, m) se superposent (Fig (6.5)).

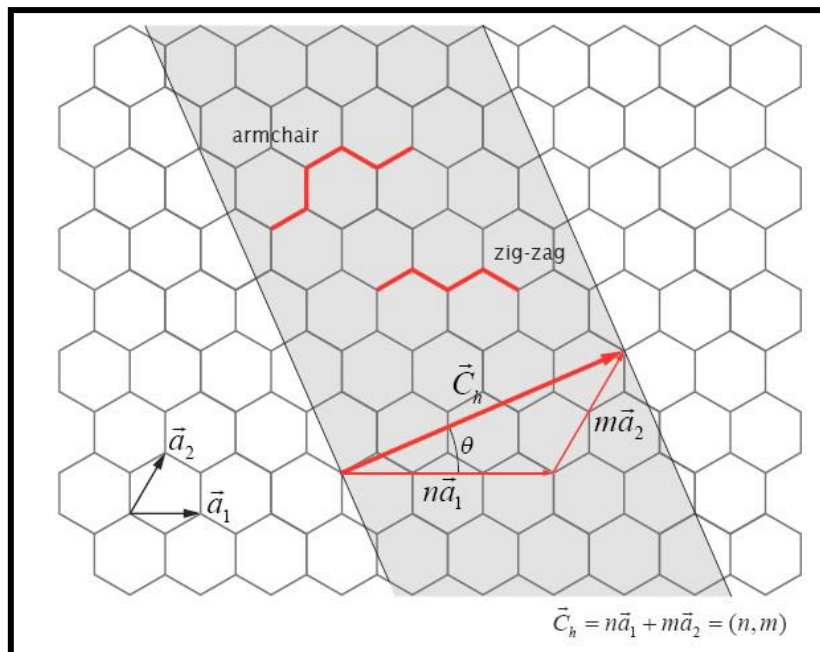


Figure 6.5 : Enroulement d'un feuillet de graphène de manière à former un CNT. Le vecteur (n, m) permet de repérer chaque point du réseau. L'angle chiral est nul pour les tubes zigzag et vaut 30° pour les tubes armchair [15].

Les NTC peuvent être monofeuillet ou bien multi-feuillets s'ils sont composés de plusieurs tubes concentriques. Dans ce cas, Iijima [1] a montré par diffraction électronique que l'espacement entre deux feuillets est de 0,34 nm, soit un peu plus que la distance dans le graphite. ($d_{002} = 0.335$ nm). Endo et al, ont observé que l'espacement inter-feuillets diminue lorsque le diamètre du tube augmente [16, 17]. Cette différence peut s'expliquer par une combinaison de l'effet de la courbure du tube, ainsi que par des interactions de type Van der Waals qui s'exercent entre les feuillets successifs.

La présence de défauts topologiques sur la partie cylindrique des tubes peut conduire à une modification de la direction de leur axe. La courbure de la surface peut être positive (vers l'intérieur) si l'on remplace un hexagone du réseau par un pentagone, ou négative (vers l'extérieur) si on le remplace par un heptagone.

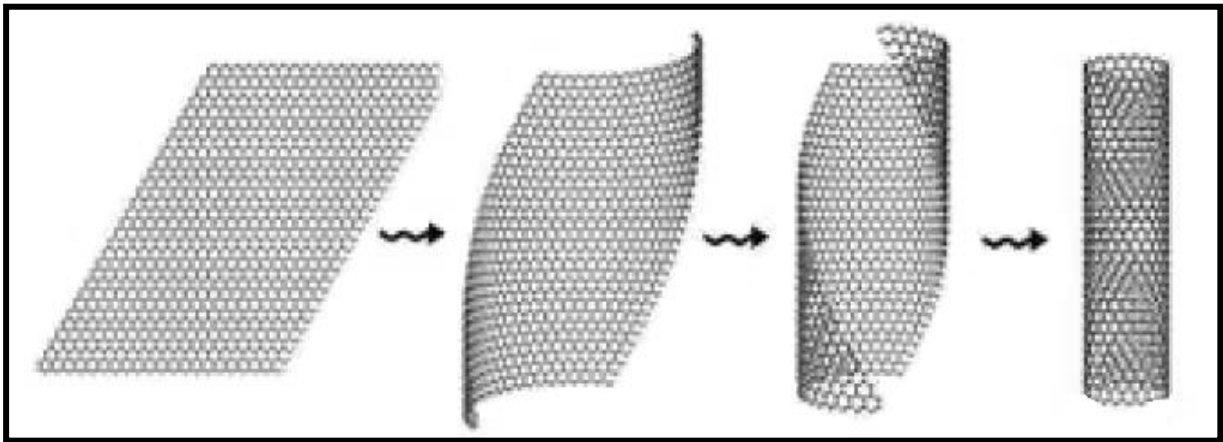


Figure 6.6 : Exemple d'enroulement d'un feuillet de graphène pour former un tube. La structure finale du nanotube de carbone dépend de la direction selon laquelle on enroule ce plan.

Dans ce travail, nous avons opté pour l'étude de la dynamique vibrationnelle en volume, pour un nanotube de carbone de type armchair (10,10) et zigzag (10,0).

VI.2. Les courbes de dispersion

La résolution de l'équation (3.3) (voir chapitre II) pour φ_x et φ_y fixés, nous donne les soixante (60) fréquences propres de vibrations Ω et les soixante vecteurs propres \vec{u} qui leur sont associés. Il y a en effet trois degrés de liberté par site atomique (déplacement suivant ox , oy et oz).

Les courbes de dispersion obtenues dans le cas d'un nanotube de carbone (10,10) (armchair) et (10,0) (zigzag), correspondent aux solutions $|Z| = 1$, sont données en fonction de $\phi_z = q_z a$, lorsque q_z parcourt la première zone de Brillouin $[-\pi, \pi]$.

La symétrie du problème étudié par rapport à l'inversion du temps impose la parité des courbes de dispersion par rapport à $\phi_z = 0$ donc, on note que ces courbes sont symétriques par rapport à l'origine et que leurs dépendances en fonction de ϕ_z n'est pas linéaire (figures (6.7) et (6.8)) ce qui signifie que le système est dispersif.

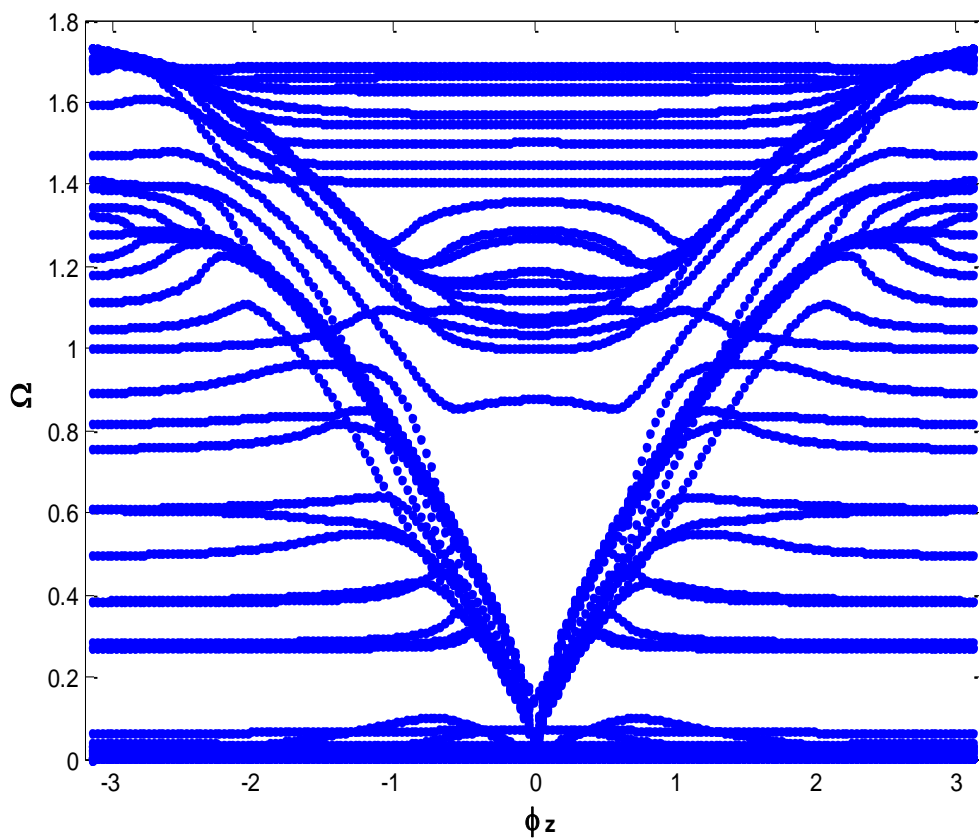


Figure 6.7 : Courbes de dispersion pour un nanotube de carbone (10,10) (armchair).

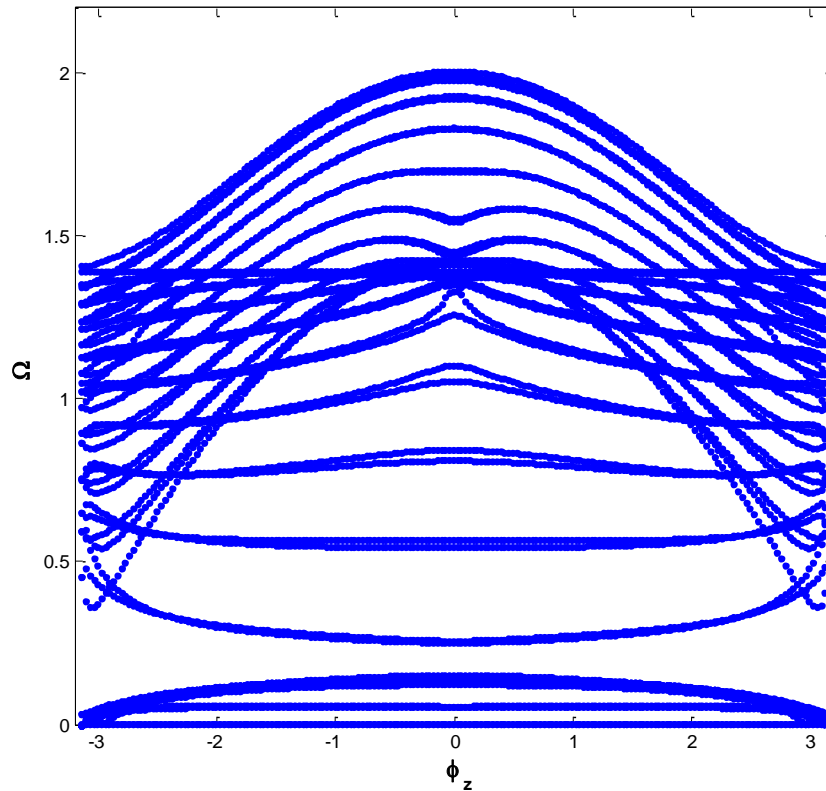


Figure 6.8 : Courbes de dispersion pour un nanotube de carbone (10,0) (zigzag).

VI.3. Discussion des courbes de dispersion

Les résultats numériques sont obtenus pour $\varphi_x = \varphi_y = 0$, nous remarquons que l'allure des courbes de dispersion $\Omega(\varphi_z)$ obtenues, est symétrique par rapport à l'axe des fréquences, les branches de dispersion se divisent en deux groupes suivant leurs comportements quand φ_z tend vers zéro (0).

Dans le cas d'un nanotube de carbone (10, 10), nous remarquons que quarante (40) modes sont acoustiques ($\Omega = 0$ quand $\varphi_z = 0$). Les vingt (20) autres sont optiques. Dans le cas d'un nanotube de carbone de type (10, 0) nous trouvons vingt un (21) modes acoustique et trente neuf (39) modes optiques.

Les courbes de dispersion peuvent être considérées comme donnant le spectre des énergies possibles pour les phonons en fonction de leur impulsion $\hbar(\vec{q}_z a)$. La connaissance d'un tel spectre, pour un cristal réel, est très important. Il permet de préciser les énergies et les impulsions que le cristal est susceptible de fournir ou d'absorber lorsqu'il interagit avec un

autre système. Les figures (6.7) et (6.8), nous renseignent sur les plages de propagation des modes qui sont données dans les tableaux suivant :

Plages de propagation	Nombre de modes	Modes	Nombre de modes dégénérés
$\Omega \in [0.00, 0.04]$	10 modes	1- 10	2 modes pour $\Omega = 0.03$
$\Omega \in [0.00, 0.45]$	10 modes	11- 20	2 modes pour $\Omega = 0.02$
$\Omega \in [0.00, 1.02]$	10 modes	21- 30	2 modes pour $\Omega = 0.64$
$\Omega \in [0.00, 1.41]$	10 modes	31- 40	Pas de modes
$\Omega \in [0.99, 1.71]$	10 modes	41- 50	3 modes pour $\Omega = 1.70$
$\Omega \in [1.40, 1.73]$	10 modes	51- 60	2 modes pour $\Omega = 1.73$

Tableau 6.1 : Les plages de propagation des modes dans le cas d'un nanotube de carbone armchair de type (10,10).

Plages de propagation	Nombre de modes	Modes	Nombre de modes dégénérés
$\Omega \in [0.00, 0.13]$	10 modes	1- 10	2 modes pour $\Omega = 0.05$ 4 modes pour $\Omega = 0.12$ 2 modes pour $\Omega = 0.13$
$\Omega \in [0.00, 0.15]$	11 modes	11- 21	8 modes pour $\Omega = 0.14$ 2 modes pour $\Omega = 0.15$
$\Omega \in [0.25, 1.25]$	9 modes	22- 30	Pas de modes
$\Omega \in [0.73, 1.39]$	11 modes	31- 41	2 modes pour $\Omega = 1.38$ 3 modes pour $\Omega = 1.39$
$\Omega \in [1.07, 1.58]$	10 modes	42- 51	2 modes pour $\Omega = 1.07$ 2 modes pour $\Omega = 1.12$ 2 modes pour $\Omega = 1.16$ 2 modes pour $\Omega = 1.24$
$\Omega \in [1.29, 2.00]$	9 modes	52- 60	2 modes pour $\Omega = 1.71$ 2 modes pour $\Omega = 1.83$

Tableau 6.2 : Les plages de propagation des modes dans le cas d'un nanotube de carbone zigzag de dimensions (10,0).

Il existe des zones où certaines courbes ont une dérivée négative, cette dernière à une interprétation physique simple : il s'agit de la vitesse de groupe de l'onde qui s'annule. Une inversion du signe de la dérivée signifierait que l'onde change de sens de propagation. Cette particularité semble être liée à des problèmes d'instabilités ainsi que la largeur finie de la structure de nanotube de carbone suivant la direction (oz).

VI.4. Densités d'états vibrationnelles du nanotube de carbone parfait

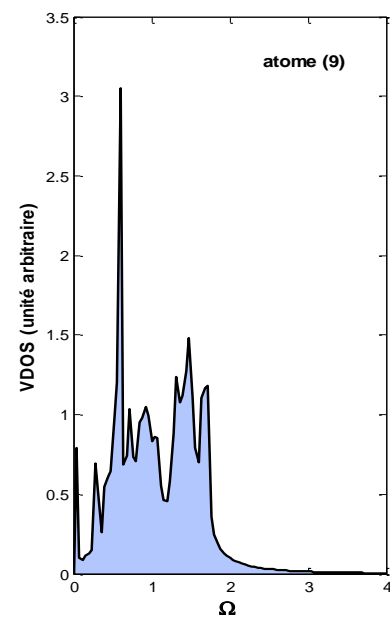
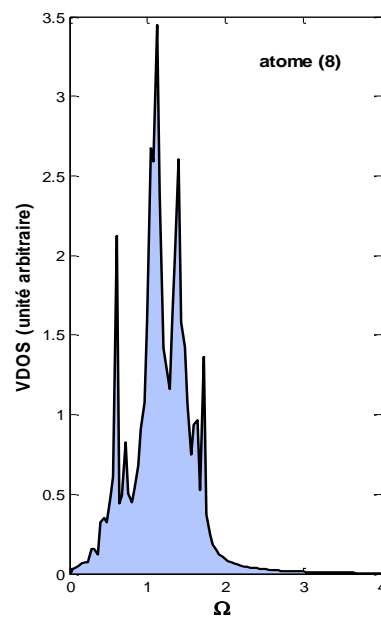
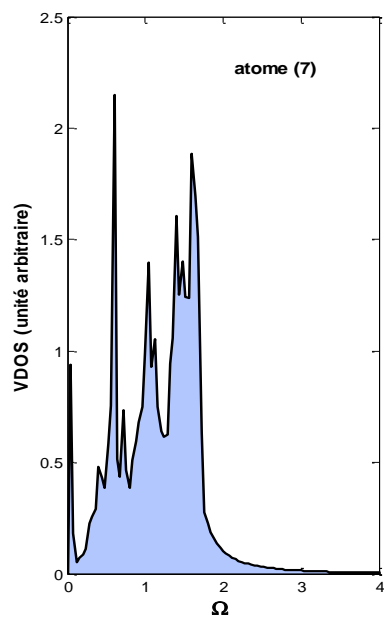
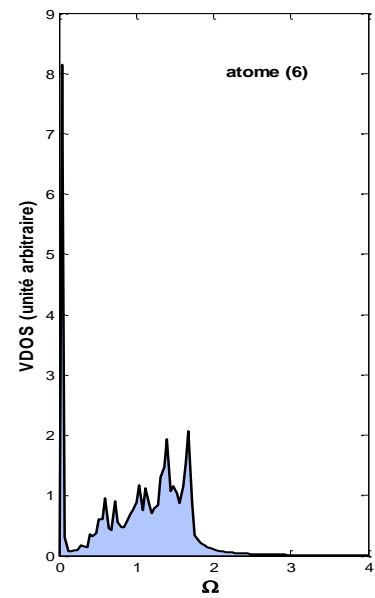
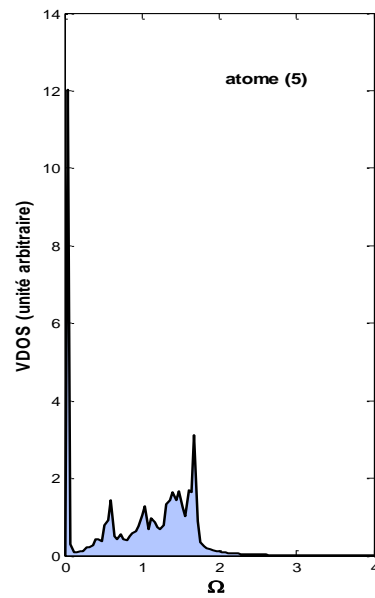
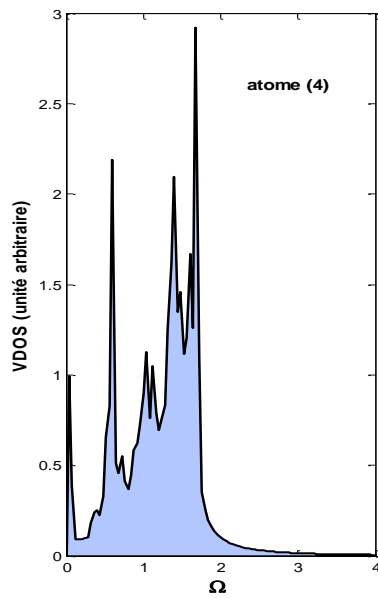
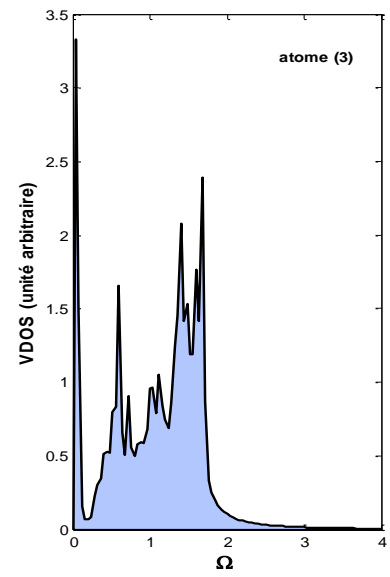
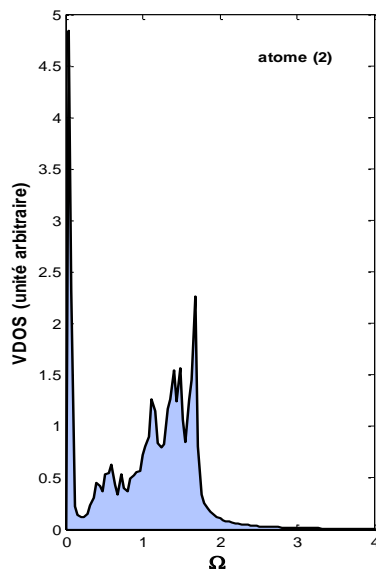
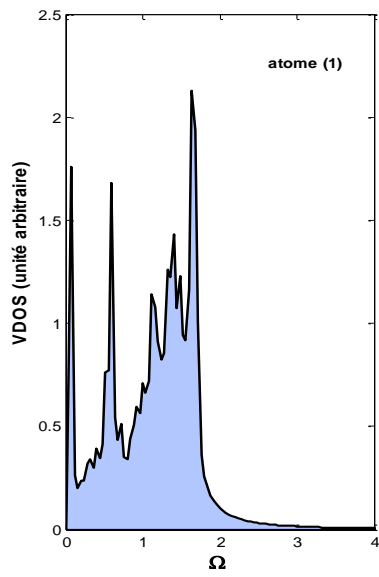
Les densités d'états vibrationnelles des sites volumiques sont calculées numériquement par site atomique de la cellule unitaire dans le cas d'un nanotube de carbone, en utilisant le formalisme basé sur les fonctions de Green donnée par l'équation suivante :

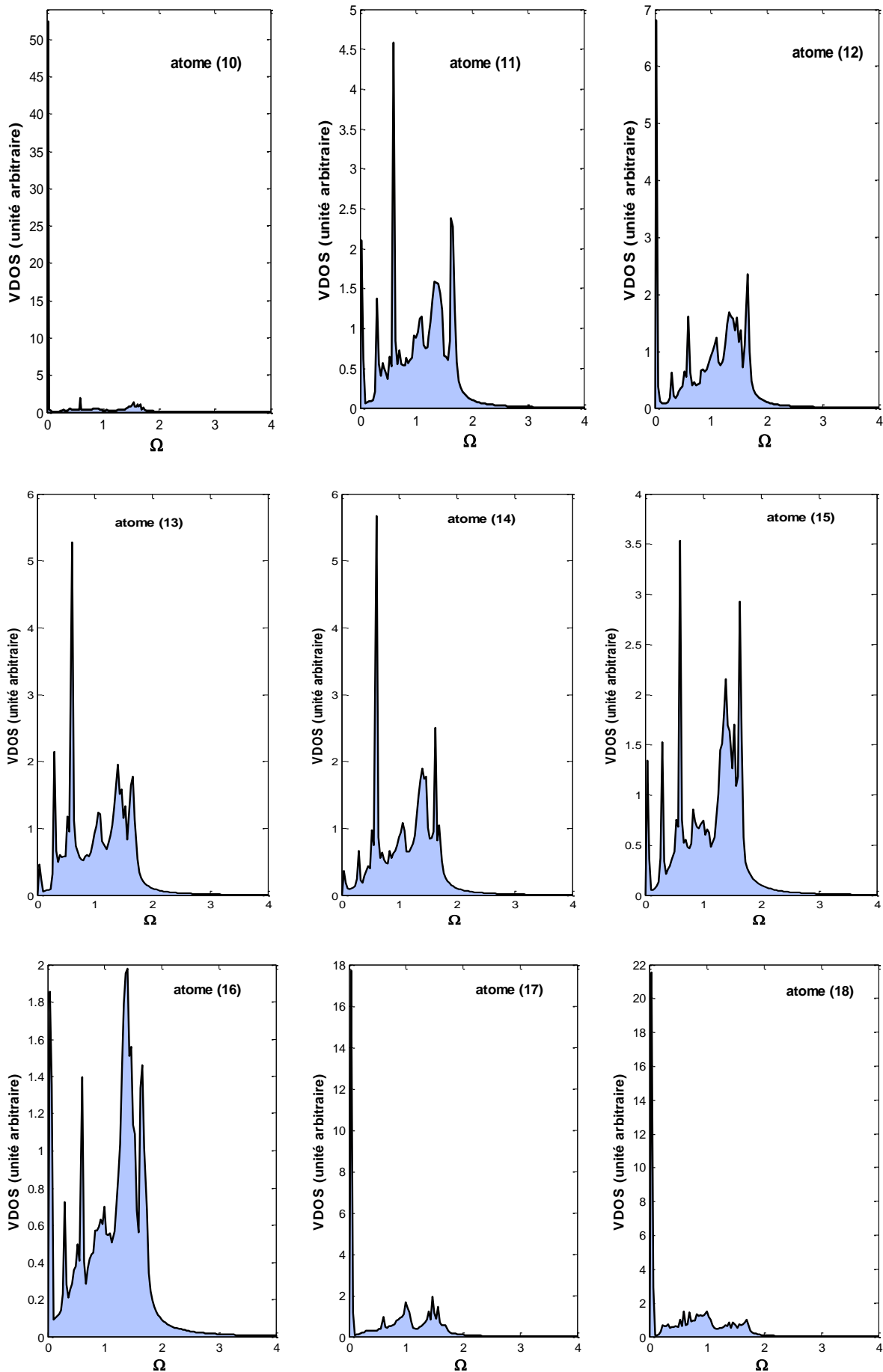
$$G(z_1, z_2, z_3, \Omega^2 + i\varepsilon) = [(\Omega^2 + i\varepsilon)I - M_v(z_1, z_2, z_3)]^{-1} \quad (6.1)$$

Où $M_v(z_1, z_2, z_3)$ est la matrice dynamique de volume (60×60) précédente, dont les éléments dépendent du vecteur d'onde \vec{q} et des facteurs de phase suivant les trois directions de l'espace avec respectivement $z_1 = \exp(i\varphi_x)$, $z_2 = \exp(i\varphi_y)$ et $z_3 = \exp(i\varphi_z)$. Ces densités d'états de volume sont données dans les unités arbitraires, en fonction de la fréquence normalisée Ω dans la zone de Brillouin.

Sur la figure (6.9), nous présentons les densités d'états vibrationnelles des (20) atomes utilisés pour l'enrôlement du nanotube de carbone de type armchair de taille (10, 10).

L'évolution des courbes des densités d'états suivant ox , oy et oz des différent atomes, qui sont nécessaires à la description de la dynamique vibrationnelle de la zone parfaite, montrent que les pics de résonances s'étalent sur une plage de fréquences de $0 \leq \Omega \leq 3$. Ces limites correspondent aux limites de zone de Brillouin du nanotube de carbone. On remarque que la nature, le nombre, la hauteur et la largeur des pics dépendent fortement des paramètres du système, où on constate que chaque atome possède sa propre distribution de pics de résonances dans le spectre de densités d'états.





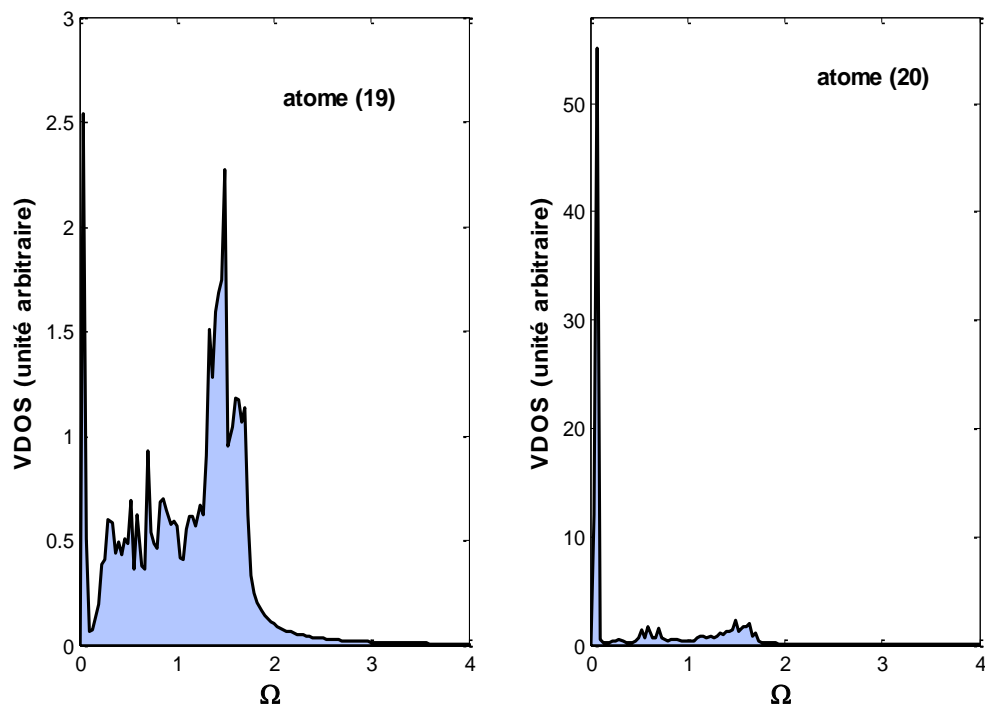


Figure 6.9 : Densité d'états de volume pour un nanotube de type armchair de taille (10,10).

Conclusion

La nature des courbes de dispersion est complexe, elles n'ont pas d'expression analytique simple. Il faudra donc recourir à des méthodes purement numériques. Vu la difficulté de tri des valeurs des facteurs de phases qui est dûe à la taille de la matrice (60×60), on ne peut pas identifier les modes individuellement. En revanche, chaque atome du nanotube de carbone de type armchair (10, 10) possède sa propre distribution de pics de résonances de densités d'états de volume.

References

- [1] S. Iijima, Helical, microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56 (1991).
- [2] C. Nützenadel, A. Züttel, D. Chartouni and L. Schlapbach, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2, 30, (1999).
- [3] P. Chen, X.B. Wu, J. Lin and K. L. Tan, *Science* 285, 91,(1999).
- [4] T. Roussel « Simulation numérique de répliques de zéolithes en carbone : structures et propriétés d'adsorption en vue d'une application au stockage d'hydrogène » thèse de doctorat, université de Carolina Etats- unis, (2007).
- [5] S. O. Koswatta, D. E. Nikonov and M. S. Lundstrom « Computational study of carbon nanotube p-i-n tunnel FETs» *Technical Digest – International Electron Devices Meeting, IEDM*, pp. 518-521, (2005).
- [6] B. Park, J. W. Shim, H. J. Choi and Y.W. Park, *Synthetic Metals*, 56 :3258 (1993).
- [7] M.T. Yin and M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 50 : 2006 (1983).
- [8] H. X. Kroto, J.R. Heath, S.C. Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley. *C60* Buckminster fullerene. *Nature* 318, 163, (1985).
- [9] D.A. Bochvar and E.G. Gal'pern. *Dokl. Akad. USSR*, 209, 610, (1973).
- [10] A. Oberlin M. Endo T. Koyama. *J. Cryst. Growth*, 32, 335, (1976).
- [11] S. Iijima and T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1nm diameter. *Nature*, 363, 603 (1993).
- [12] D.S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. deVries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers. *Nature*, 363, 605, (1993).
- [13] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, (1995).
- [14] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and R. Saito, *Carbon*, 33, 883 (1995).
- [15] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and R. Saito, *Phys. Rev. B*, 45, 6234 (1992).
- [16] M. Endo, K. Takeushi, T. Hiraoka, T. Furuta, T. Kasai, X. Sun, C. H. Kiang and M. S. Dresselhaus, *J. Phys. Chem. Solids*, 58, 1707 (1997).
- [17] P.K. Taygi, M.K. Singh, A. Misra, U. Palnitkar, D.S. Misra, E. Titus, N. Ali, G. Cabral, J. Gracio, M. Roy and S.K. Kulshreshth. *Thin Solid Films*, 469, 127 (2004).

Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté sur l'étude de la dynamique des surfaces et des interfaces hexagonales, Celle-ci est motivée par l'exigence grandissante de la nanotechnologie à maîtriser l'élaboration de composants et dispositifs de plus en plus miniaturisés, ce qui demande une parfaite connaissance de la physique des surfaces.

Nous avons développé une approche théorique qui permet d'étudier la diffusion dans les systèmes hexagonaux 2D et 3D. L'investigation des ondes élastiques s'effectue en résolvant directement l'équation dynamique avec des conditions aux limites fixées au préalable. Bien que la méthode présentée dérive de travaux menés sur les guides d'ondes électroniques, le cas des ondes vibratoires est beaucoup plus compliqué. La différence essentielle provient du fait que les fonctions d'ondes dans l'équation de Schrödinger sont des scalaires complexes, alors que les fonctions d'ondes vibratoires sont décrites, quant à elles, par des vecteurs complexes. Les résultats numériques que nous avons obtenus montrent qu'entre la diffusion électronique et la diffusion vibrationnelle existent certaines similarités, aussi bien dans la formulation mathématique du problème que dans l'interprétation des résultats qui peuvent être décrites en termes de résonances de type Fano. Ces dernières proviennent du couplage des modes propageants incidents et des modes localisés induits par le défaut. Signalons aussi la présence des oscillations de type Fabry-Pérot induites par un défaut étendu.

Ces dernières années, l'intérêt scientifique accordé aux propriétés des surfaces et interfaces hexagonales, nous a motivé à étudier la localisation d'ondes élastiques dans les systèmes hexagonaux en présence d'inhomogénéités.

Pour relever l'influence des surfaces et interfaces sur les phénomènes de transport des phonons, dans ces systèmes, nous avons utilisé la méthode de raccordement pour différents paramètres des jonctions, à savoir, les constantes de force et les masses atomiques.

Par le passé, la méthode de raccordement s'est appliquée à des systèmes de basses dimensions contenant des défauts variés. Elle est aussi extensible à la forme des surfaces des solides cristallins. Des programmes ont été élaborés. Ils permettent la détermination du comportement de la diffusion dans les matériaux et le calcul des densités spectrales et d'états des différents sites atomiques.

Les résultats obtenus sont une contribution à la compréhension de certains effets dus à l'adsorption et la substitution atomiques sur les propriétés de diffusion d'ondes élastiques dans les systèmes hexagonaux à 2D. Nous avons montré que chaque inhomogénéité laisse une

empreinte particulière dans les courbes de transmission, des densités spectrales, ainsi que celles des densités d'états. L'apparition des résonances sur les courbes des conductances, de transmission dépendent du type de défaut et des paramètres du système. Ces résonances résultent de l'interaction entre les états propageants du système et les états localisés créés autour de ces derniers. Nous avons ensuite analysé la dynamique des interfaces hexagonales en suivant différents chemins (armchair et zigzag) qui révèlent que la diffusion d'ondes dans ces derniers est très sensible à la variation de l'étendue de la zone qui relie les deux structures semi-infinies à cristallisation hexagonale, ainsi que les paramètres qui les constituent. Ce qui montre que les vibrations des interfaces constituent une signature distinctive de leur composition chimique ainsi que de leur structure et organisation. La jonction conduit à l'apparition de pics qui peuvent être décrits essentiellement en termes d'oscillations de Fabry-Pérot et de type Fano.

Les nanotubes de carbone sont d'une simplicité chimique et d'une singularité structurale absolument unique. Leurs caractéristiques dimensionnelles associées à des propriétés physiques, mécaniques et électriques remarquables ouvrent à l'industrie des perspectives d'innovations nombreuses et prometteuses. Nous avons étudié la dynamique de deux types de nanotubes de carbone monofeuillet (10,0) et (10,10). Les résultats montrent que les courbes de dispersion sont complexes. Elles n'ont pas d'expression analytique simple. Il faudra donc recourir à des méthodes purement numériques dans la résolution, vu la taille de la matrice qui est de dimension (60×60). De plus, on ne peut pas faire le tri des modes car les identifier individuellement est quasi-impossible. Par conséquent, les propriétés des nanotubes de carbone sont tout à fait particulières. Mais de nombreuses applications envisageables ne seront réalisables qu'à condition de résoudre certains problèmes numériques.

De toute évidence, ce travail offre de nombreux points à approfondir et ouvre d'intéressantes perspectives :

- Nous comptons reprendre nos calculs pour des structures hexagonales compacts et en considérant certains paramètres que nous avons négligés, comme les interactions atomiques limités aux premiers voisins, aussi prendre en considération les interactions phonons-phonons et les interactions électrons-phonons. Ainsi que l'étude de l'influence de la combinaison de plusieurs nanostructures en même temps sur la dynamique vibrationnelle et magnétique de ces systèmes. On pourrait également s'intéresser au problème de la transmission de la chaleur afin d'aborder le transport thermique.

- Nous comptons aussi de calculer les états localisés de vibrations des nanotubes de carbone perturbés, et de déterminer aussi leurs propriétés électroniques qui sont très intéressantes, car elles sont fortement dépendantes du diamètre d'enroulement.

Résumé

Dans cette thèse, nous étudions les propriétés vibrationnelles des surfaces et interfaces des structures hexagonales. En particulier la diffusion des ondes élastiques à travers des inhomogénéités atomiques. Dans le premier cas, nous considérons l'adsorption d'une chaîne atomique par une surface hexagonale en différentes positions: Top, Bridge et Holon. En outre, nous avons examiné l'effet d'un défaut de substitution atomique. Le deuxième type de défaut est une interface obtenue par la jonction entre deux systèmes semi infinis à cristallisation hexagonale. Nous examinons l'influence de l'épaisseur de cette dernière. Notre étude est basée sur l'application de la méthode de raccordement et la théorie des fonctions de Green dans le cadre de l'approximation harmonique, en utilisant le modèle des forces centrales pour décrire de manière détaillée les propriétés vibrationnelles localisées. Les coefficients de transmission / réflexion, la conductance totale, les densités spectrales et les densités d'états en présence des différentes homogénéités ont été déterminés en fonction des grandeurs physiques caractérisant le milieu. Nos résultats obtenus montrent que les coefficients de transmission et de réflexion dépendent des interférences entre les ondes diffusées élastiquement par le défaut. De plus, l'interaction entre les états de diffusion et les états localisés de surface font apparaître des résonances de type Fano et des oscillations de Fabry-Pérot.

Mots clés: Phonon de surface, Interface, Diffusion d'onde élastique, Densités d'états

Abstract

In this thesis, we study the vibrational properties of the surfaces and interfaces of hexagonal structures. In particular, the scattering waves through atomic nanostructures, in the first case, we have considered the adsorption of atomic chain by an hexagonal surface in different positions: Top, Bridge and Hollow, moreover, we have examined the effect of atomic substitution. The second type of nanostructures is an interface obtained by junction between two hexagonal semi infinite systems as well as the study of the influence of the increase of the thickness of the latter. Our study is based on the application of the theoretical matching method and Green's theory functions in the frame of harmonical approximation, in order to describe, in details, the localized vibrational properties in behavior of the perturbed domain. The transmission and reflection coefficients, the total conductance, the spectral and the state densities in presence of different homogeneities were determined as function of physical quantities characterizing the system model. Our results show that the transmission and the reflection coefficients depend on the interferences between the diffused elastic waves by the defect. In addition, the interaction between the states of the scattering and the localized vibration states at the defect give raise the Fano resonances and Fabry-Perot oscillations on the different properties like the conductance and state densities.

Keywords: Surface phonon, Interface, Elastic waves diffusion, Densities of state