

N° d'ordre : .....

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMARI DE TIZI-OUZOU  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE  
FILIERE : CHIMIE  
MEMOIRE DE MASTER  
SPECIALITE : CHIMIE –PHYSIQUE

THEME

# Les énergies générées par le revêtement des surfaces dans les cristaux cubiques

*Présenté par :* BELARBI Nawal

*Soutenu publiquement, le 26 / juin / 2023, devant le Jury composé de :*

Mr CHEKNOUN	Salem	MC/B	UMMTO	Président
Mr BOURAHLA	Boualem	Professeur	UMMTO	Encadreur
Mr SAIT	Smail	MA/A	UMMTO	Examineur

## **Remerciements**

*Le travail de ce mémoire de master a été réalisé à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, sous la direction scientifique du Professeur Boualem Bourahla.*

*Je lui exprime ma gratitude pour sa confiance, ses encouragements, ses conseils et ses orientations tout le long de la durée de mon stage de formation.*

*La disponibilité et la patience du promoteur m'ont permis de mener à bien mon travail dans de très bonnes conditions.*

*Je tiens à remercier vivement les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de prendre part à mon jury de mémoire.*

*En premier lieu, je remercie le Docteur Salem Cheknoun pour sa qualité de président de jury de soutenance. Ma reconnaissance va au Docteur Smail Sait pour avoir accepté de juger, d'examiner et d'enrichir mon modeste travail.*

*Ensuite, je voudrais exprimer ma reconnaissance envers tous les enseignants ayant contribué à ma formation supérieure durant mon séjour à l'Université.*

*Au final, mes remerciements vont à l'encontre des toutes les personnes que j'ai côtoyé de près (camarades de promotions, copines de chambres, amies). De bons souvenirs et des moments agréables ont été partagés. Parfois des instants stressants ont été vécus durant notre cursus.*

*Je n'oublie pas mes parents et toute ma famille. Je leur exprime mes remerciements les plus vifs pour leurs soutiens, leurs encouragements et leurs patiences.*

**Nawal Belarbi**

## Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>3</b>
<b>Chapitre 1</b>	
<b>Théorie relative à la dynamique des réseaux atomiques de type cubique simple</b>	<b>7</b>
Introduction	7
I. Réseaux cristallins parfaits	7
I.1) Réseau direct	7
I.2) Réseau réciproque de la structure cubique simple (CS)	9
I.3) Zone de Brillouin dans le système CS	10
II. Dynamique des atomes dans les structures CS parfaites	11
II.1) Formalisme général	11
II.2) Equations du mouvement – Matrice dynamique	14
II.3) Vitesses de groupe	16
III. Résultats et interprétation	17
<b>Chapitre 2</b>	
<b>Energies liées au revêtement des surfaces dans un réseau CS semi-infini</b>	<b>21</b>
I. Introduction	21
II. Les défauts cristallins	22
III. Méthode de raccordement appliquée aux réseaux perturbés	23
- Principe de la méthode de raccordement	24
IV. Dynamique du système CS semi-infini	24
IV.1) Description de la surface avec revêtement	24
IV.2) Matrice dynamique du CS semi-infini	25
IV.3) Matrice de raccordement associée	26
IV.4) Etats localisés de vibration du revêtement	28
V. Résultats et discussion	29
V.1) Résultats obtenus	29
V.2) Discussion des résultats	34
<b>Conclusion générale</b>	<b>37</b>
<b>Références bibliographiques</b>	
<b>Résumé</b>	

### Introduction générale

Depuis toujours, les objets matériels que l'homme a façonnés et fabriqués, pour en servir dans sa vie quotidienne, sont des matériaux d'origine naturelle ou artificielle. Ces matériaux peuvent être regroupés en quatre grandes familles [1] :

- les métalliques (contenant les métaux purs ou les mélanges appelés alliages de métaux),
- les minéraux (tels que les roches, les verres, les céramiques),
- les matériaux organiques (les polymères, les élastomères),
- Les matériaux composites (assemblages d'au moins deux des trois familles citées).

Pour en profiter des propriétés physico-chimiques intéressantes des matériaux avec un rendement optimal, dans les différents domaines, il est indispensable de connaître, au préalable, les propriétés dynamiques des structures et assemblages atomiques (hors d'équilibre), connues sous le nom de propriétés vibrationnelles ou vibrations atomiques [2-3]. La maîtrise de la dynamique des réseaux permettra, sans aucun doute, de fabriquer des structures et des pièces avec des caractéristiques parfaitement connues et performances améliorées, afin de faire un usage dans des conditions spécifiques (grandes chaleurs ou froid extrême) [4].

Aujourd'hui, le problème de vibrations constitue l'une des préoccupations majeures des industriels, on cite les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique, de l'aérospatial, de la construction navale, etc. [5]. La plupart des travaux entrepris vont dans le sens de la réduction et de la diminution des effets indésirables par amortissement [6]. Ce dernier est un facteur essentiel pour le confort humain et les bonnes propriétés dissipatives hors équilibre [7].

Un système est en équilibre lorsque ses constituants atomiques sont disposés selon un arrangement et un ordre qui confèrent un état bien défini au système, et que l'ensemble des forces exercées sur chacun des atomes se compensent. Autrement dit, les atomes sont dépourvus de mouvement au sens classique du terme. Dans ce cas, plusieurs configurations géométriques peuvent être envisagées.

En cristallographie, les atomes qui composent le réseau se voient attribuer des positions bien définies. Dans la réalité la situation est très complexes, les atomes ne sont pas fixés dans leurs positions mais effectuent des mouvements de va et vient autour de la position d'équilibre [8].

Dans les matériaux, les systèmes les solides récupèrent de l'énergie sous plusieurs formes, qui résultent généralement de la rotation des molécules, des déplacements et des excitations des électrons [9].

Grâce aux forces interatomiques, la cohésion des cristaux est maintenue, et le mouvement des atomes assurent la transmission d'énergie d'un site vers un autre, ce qui donne naissance à une vibration en déplacement (onde élastique) et le transport de l'énergie dans le solide.

Les vibrations atomiques peuvent être d'origine thermique ou bien d'origine mécanique (sous forme de rayonnement ou excitation mécanique) [10].

Il est à noter que l'équilibre d'une structure constitue le point de départ des calculs de dynamique de réseau. Lorsque les amplitudes des déplacements sont faibles par rapport aux distances interatomiques, nous pouvons développer l'énergie potentielle à l'aide d'une série de Taylor [11]. Comme l'énergie potentielle dépend de toutes les coordonnées atomiques, si nous déplaçons légèrement un seul atome de sa position d'équilibre (hors équilibre), cela induit une force de rappel sur cet atome et également des forces interatomiques sur tous les autres atomes voisins. En règle générale, la valeur de la force de rappel dépend linéairement de l'amplitude du déplacement. Pour décrire la dynamique du réseau atomique, à basse température, on utilise l'approximation harmonique [12]. Cette dernière n'est valable que pour de petits déplacements ( $u < 0.05 \text{ \AA}$ ).

A température ambiante, l'amplitude de mouvement vibratoire des atomes est de l'ordre de 5% à 10% d'une distance intermoléculaire. Des oscillations cristallines persistent même à 0K. La dynamique du réseau est décrite par les équations du mouvement, qui sont basées sur la deuxième loi de Newton (en tenant compte des forces interatomiques). Ceci permettra de construire la matrice dynamique qui est une expression mathématique des équations du mouvement de tous les atomes qui forment la cellule unitaire [13].

La diagonalisation de la matrice dynamique, pour chaque vecteur d'onde appartenant à la première zone de Brillouin, donne un ensemble de solution en fréquence et en vecteur propre lesquels caractérisent la dispersion des ondes élastiques dans le milieu matériel.

Lorsqu'on réalise des coupes dans les matériaux cristallin, suivant une direction bien définie, on obtient des structures qui se terminent avec une surface, appelées systèmes semi-infinis avec brisures de symétrie [14]. On signale que l'expérience et la théorie ont montré que les atomes des cristaux vibrent avec une plus grande amplitude en surface que dans le volume [15]. La surface d'un matériau est le siège de nombreuses réactions chimiques, d'interactions et de contact avec son environnement. Les propriétés physico-chimiques des surfaces jouent donc un rôle majeur dans le contrôle des performances des matériaux, tant d'un point de vue de l'adhésion, que de la corrosion, de l'usure, etc. [16].

Pour accroître de manière considérable les propriétés d'un matériau donné, nous devrions faire des traitements de surface ou des revêtements. Les modifications générées concerneront

tous les aspects esthétiques et techniques. Les domaines couverts par les traitements et les revêtements des surfaces sont vastes et variés. On entend par le traitement de surface ou son revêtement toute opération qui, par une modification structurale ou par l'apport d'un matériau à la surface d'un produit, en modifie ses caractéristiques [17].

Ces dernières années, l'étude de la dynamique de réseaux cristallins perturbés que ce soit semi-infinis ou contenant des impuretés a suscité un très grand intérêt. D'ailleurs, de nombreuses études ont été consacrées à l'étude des réseaux perturbés, tels que les défauts ponctuels (substitution, lacunes), et surfaces et interfaces [18-19].

La présence de défauts dans un cristal génère des modes de vibration localisés dont il est possible de déterminer expérimentalement la fréquence, le plus souvent par spectroscopie d'absorption infrarouge mais aussi par spectroscopie Raman [20].

Un mode est dit localisé du fait que son énergie est spatialement localisée au voisinage du défaut. Le spectre d'absorption optique se présente alors sous forme d'une raie.

Si la fréquence du mode se trouve à l'intérieure de la bande des fréquences interdites du spectre de phonons, son énergie de vibration est aussi spatialement focalisée autour du défaut, mais le mode est alors dit mode de gap.

Un défaut ponctuel peut également être responsable d'un mode résonant dans le cas où sa fréquence se situe dans la gamme des fréquences permises du spectre de phonons.

A travers ce travail de mémoire nous étudions la dynamique des réseaux atomiques semi-infinis, dans les matériaux à cristallisation cubique simple. Nous déterminons, principalement, les propriétés vibrationnelles et les énergies des surfaces d'un cristal A, en présence d'atomes d'une autre espèce B en surface – assurant un revêtement. La surface constitue une brisure de symétrie suivant la direction de coupe.

L'objectif est de relever les états de vibration supplémentaires qui apparaissent dans les spectres vibrationnels de la structure parfaite.

Dans le domaine de la dynamique des réseaux et des assemblages atomiques, la plupart des travaux théorique disponibles dans la littérature sont basés sur la matrice du transfert, obtenue par application du formalisme développé par Büttiker- Landauer [21].

Dans le domaine phononique, il existe un certain nombre de méthodes capables de prendre en considération la dynamique de la surface. Dans ce présent travail, nous utilisons la méthode de raccordement [22-24], qui est très efficace dans l'étude des phénomènes de localisation et de diffusion des excitations élémentaires.

Nous signalons que la brisure de symétrie, causée par l'existence de la surface, génère une matrice dynamique de forme rectangulaire (où le nombre de colonnes est supérieur au nombre

de lignes), d'où la nécessité d'une méthode adéquate qui capable de décrire le mouvement vibratoires des sites des structures semi-infinies.

Le mémoire de master présenté est structuré comme suit :

Le premier chapitre est réservé aux rappels portant sur quelques notions de la dynamique des réseaux atomiques des cristaux tridimensionnels parfaits. L'approche employée est basée sur la dynamique vibrationnelle classique de Newton. La démarche à suivre dans l'écriture des équations du mouvement, qui forment la matrice dynamique carrée du système parfait, est exposée en détail. Les équations sont données suivant les trois directions cartésiennes.

Le système modèle sous étude est une structure cubique simple (CS). Sa matrice dynamique donne accès à ses propriétés vibrationnelles (les modes propres et vecteurs propres de vibration). Les courbes de dispersion et les vitesses de groupe des ondes vibratoires sont tracées suivant les directions de hautes symétries.

Le deuxième chapitre est une application directe de la méthode de raccordement pour décrire l'effet de la surface sur la dynamique d'un matériau à cristallisation cubique simple (CS). La détermination de l'impact de la surface passe inévitablement par la détermination de la matrice dynamique ainsi que celle de raccordement. Les simulations numériques associées permettent de résoudre le problème de la brisure de symétrie, en traçant les courbes des spectres relatifs aux états énergétiques localisés au niveau de la surface, pour une direction d'incidence donnée. Ces spectres sont analysés, discutés et commentés.

Nous terminerons le mémoire par une conclusion générale et la présentation des différentes références bibliographique.

# Chapitre 1

Théorie relative à la  
dynamique des réseaux  
atomiques de type cubique  
simple

## **Introduction**

Dans ce chapitre, nous présentons quelques définitions et notions sur les excitations des atomes dans les réseaux atomiques ainsi que les outils mathématiques nécessaires à la description de la dynamique des structures parfaites (sans défaut ou perturbation). Afin de décrire le mouvement des atomes, en tenant compte des interactions élastiques entre les différents sites, nous appliquons le formalisme de Newton [25] à la cellule unitaire de l'assemblage atomique examiné.

Nous commençons par un petit rappel sur les éléments de base qui sont nécessaires pour construire la matrice dynamique, en général. Ensuite, nous faisons une application directe sur une structure cristalline de type cubique simple (CS). La diagonalisation de la matrice dynamique donne les modes de vibration du système. De plus, la dérivée de la matrice dynamique permet de définir les vitesses de groupe dans le milieu.

## **I. Réseaux cristallins parfaits**

### **I.1) Réseau direct**

C'est les différentes interactions entre les particules constitutives (atomes, molécules ou ions) qui permettent de façonner et de déterminer la configuration géométrique sur laquelle se trouve la matière.

A des températures bien précises, les gaz, la plupart des liquides et certains solides se présentent sous forme d'un état désordonné. Par contre, l'état ordonné caractérise les solides cristallisés.

### **L'état cristallin**

Il est obtenu par la répétition périodique, suivant les trois dimensions cartésiennes, de motifs atomiques ou moléculaires élémentaires appelés mailles.

### **La maille**

Elle représente un volume (à 3D) ou une surface (à 2D) qui est délimité(e) par un ensemble de points appelés nœuds. L'ensemble des nœuds définit le réseau cristallin.

### **Remarque**

Dans un réseau atomique quelconque, nous pouvons définir une infinité de mailles élémentaires, mais il n'en existe qu'une seule qui reflète la symétrie du réseau. Elle s'appelle la cellule de Wigner-Seitz [26]. Cette dernière s'obtient en choisissant un point du réseau et en traçant les plans bissecteurs des lignes reliant les différents points voisins du point central.

En résumé, un matériau cristallin se caractérise par son réseau périodique (appelé aussi réseau de Bravais) et par le motif attaché à chaque nœud de ce réseau.

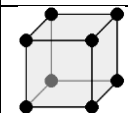
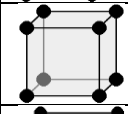
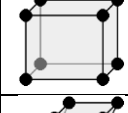
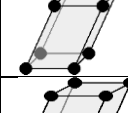
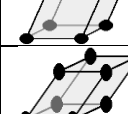
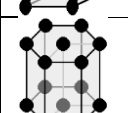

Les modes de répétition des motifs atomiques peuvent être classés en sept (7) systèmes cristallins différents et quatorze (14) modes de réseaux, appelés réseaux de Bravais [27].

Un réseau peut être décrit par une base formée de trois vecteurs non coplanaires  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ , et par les trois angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  entre les vecteurs de base pris deux à deux.

Par conséquent, chaque nœud du réseau peut être repéré par trois (3) entiers relatifs  $n_1, n_2, n_3$  :

$$\vec{L}(n) = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \tag{1}$$

Les sept systèmes cristallins sont regroupés dans le tableau suivant [28] :

Système	Maille élémentaire	Schéma
Le système cubique (ou isométrique)	$a = b = c$ : les trois axes sont de même longueur. $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ : les trois angles sont égaux et droits.	
Le système quadratique (ou tétragonal)	$a = b \neq c$ : deux axes sont de même longueur. $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ : les trois angles sont égaux et droits.	
Le système orthorhombique	$a \neq b \neq c$ : les trois axes sont de longueur inégales. $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ : Les trois angles sont égaux et droits.	
Le système monoclinique	$a \neq b \neq c$ : les trois axes sont de longueur inégales. $\beta = \gamma = 90^\circ \neq \alpha$ : deux angles sont égaux et droits.	
Le système triclinique	$a \neq b \neq c$ : les trois axes sont de longueurs inégales. $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ : les 3 angles sont différents et non droits.	
Le système rhomboédrique	$a = b = c$ : les trois axes sont de même longueurs. $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ : les trois angles sont égaux et non droits.	
Le système hexagonal	$a = b \neq c$ : deux axes sont de même longueur $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ : deux angles sont égaux et droits, le troisième vaut $120^\circ$ .	

**Remarque**

1) Le système cubique se présente sous trois formes : cubique simple (CS ou SC), cubique centré (CC ou BCC) et cubique à faces centrées (CFC ou FCC). Dans ce mémoire, on s'intéressera à la structure CS.

2) La plupart des métaux cristallisent dans le système cubique (notamment BCC, FCC) et le système hexagonal (HCP).

### I.2) Réseau réciproque de la structure cubique simple

Pour décrire la propagation des ondes de vibration dans une structure périodique, les chercheurs dans le domaine de la physique et la chimie du solide ont introduit la notion du réseau qui préserve la symétrie de la structure cristalline.

Ce réseau n'a pas de signification physique réelle, mais il est pratique et permet de simplifier certains calculs. Il est aussi indispensable pour l'interprétation des phénomènes de diffraction [29].

A partir du réseau direct, caractérisé par les trois vecteurs élémentaires dits de base (à translater pour décrire le réseau)  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ , on construit un réseau imaginaire des vecteurs  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$  reliés au réseau direct par une relation de réciprocity.

Si on note le volume de la maille élémentaire par  $V_e$ , alors son expression est :  $V_e = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})$ .

Les vecteurs du réseau réciproque se calculent par les relations :

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{V_e} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}), \quad \vec{b}^* = \frac{2\pi}{V_e} \cdot (\vec{c} \wedge \vec{a}) \quad \text{et} \quad \vec{c}^* = \frac{2\pi}{V_e} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b}) \quad (2)$$

Par conséquent, chaque vecteur primitif du réseau réciproque est normal aux deux autres vecteurs primitifs du réseau cristallin :

$$\begin{cases} \vec{a}^* \cdot \vec{a} = 2\pi & \vec{a}^* \cdot \vec{b} = 0 & \vec{a}^* \cdot \vec{c} = 0 \\ \vec{b}^* \cdot \vec{a} = 0 & \vec{b}^* \cdot \vec{b} = 2\pi & \vec{b}^* \cdot \vec{c} = 0 \\ \vec{c}^* \cdot \vec{a} = 0 & \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0 & \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 2\pi \end{cases} \quad (3)$$

Chaque vecteur du réseau réciproque s'écrit sous la forme :

$\vec{G}_0 = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ , les entiers du triplet  $(h,k,l)$  sont indice de Miller,  $G_0$  constitue une origine.

### I.3) Zone de Brillouin dans le système CS

Une zone de Brillouin dans la structure CS est un sous-ensemble (volume minimal) de l'espace réciproque capable de décrire totalement les fonctions périodiques [30].

Classiquement, la première zone de Brillouin est définie comme étant la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque (formée de l'ensemble des points qui sont plus proches d'un point  $G_0$  du réseau réciproque (généralement  $G_0 = (0, 0, 0)$ ), que de n'importe quel autre point  $G$ ).

La cellule de Wigner-Seitz est obtenue en traçant les plans bissecteurs des vecteurs joignant le point  $G_0$  à un autre point  $G$  quelconque du réseau réciproque on note aussi  $G_0 = \Gamma$

Nous signalons qu'uniquement les vecteurs d'ondes appartenant à la première zone de Brillouin correspondent à des ondes distinctes. Donc, la dynamique du réseau atomique en entier se décrit par la détermination des modes de vibration des vecteurs d'ondes  $\vec{q}$  de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin.

En effet, le rapport des déplacements atomiques de deux sites successifs donne :

$$\frac{\vec{u}_{n+1}}{\vec{u}_n} = \frac{u_0 e^{iq(n+1)a}}{u_0 e^{iq(n)a}} = e^{iqa}$$

(4)

Lorsque la quantité  $qa$  varie de 0 à  $2\pi$ , alors le rapport de l'Eq (4) prend toutes ses valeurs possibles. Nous soulignons que la constante  $a$  représente le paramètre du réseau – distance interatomique entre premiers voisins.

Si on considère un vecteur d'onde en dehors de la première zone de Brillouin, tel que

$$\vec{q}' = \vec{q} + \frac{2n\pi}{a}$$

(5)

Le rapport des déplacements sera égal toujours au rapport de l'équation (4)

$$\frac{\vec{u}_{n+1}}{\vec{u}_n} = e^{iq'a} = e^{i[qa+2n\pi]} = e^{iqa}$$

(6)

On en déduit que les vibrations décrites par les deux vecteurs  $\vec{q}$  et  $\vec{q}'$  sont les mêmes.

**Conclusion**

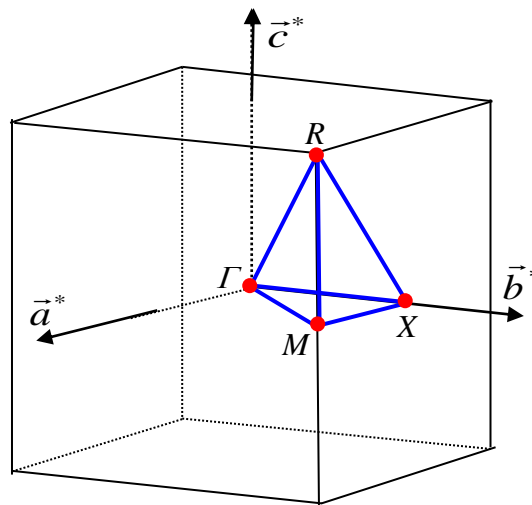
- La détermination des modes de vibration se limitera aux vecteurs d'ondes contenus dans la première zone de Brillouin.

- Dans tous les systèmes atomiques, les coordonnées des points qui forment les chemins de haute symétrie (q-points) sont des fractions des vecteurs  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$  du réseau réciproque.

Pour le cas d'un CS, dans son réseau direct, les coordonnées des vecteurs sont les suivantes :  $\vec{a}(a,0,0)$ ,  $\vec{b}(0,a,0)$  et  $\vec{c}(0,0,a)$ .

Par contre, les coordonnées des q-points du réseau réciproque s'expriment dans la base formée par les trois vecteurs  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$ . On obtient les points (avec coordonnées) suivants :

$$\Gamma(0,0,0), M\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), R\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \text{ et } X\left(0, \frac{1}{2}, 0\right).$$



**Figure 1** : Représentation de la zone de Brillouin de la structure cubique simple.

Les chemins sont repérés par les points  $\Gamma$ -X-M- $\Gamma$ -R-X|M-R [31].

## II. Dynamique des atomes dans les structures CS parfaites

### II.1) Formalisme général

Le phonon est une quantification de l'énergie minimale associée à une vibration cristalline dans un réseau atomique quelconque.

Lorsqu'un ensemble d'atomes sont reliés entre eux, il donne naissance à un état vibratoire. Ce dernier est quantifié, dans son réseau. Cet état peut être représenté par un paquet d'énergie.

A une fréquence donnée, la vibration de tous les sites atomiques d'un solide est appelée mode propre de vibration. Cela signifie que chacun de ces modes peut vibrer indépendamment des autres modes.

Le nombre et la nature des modes dépendent de la structure du système étudié, de ses constituants ainsi que des conditions aux limites. Il est égal au nombre de sites par cellule unitaire qu'on multiplie par le nombre de degrés de liberté.

Pour décrire la dynamique des réseaux atomiques, on peut utiliser deux approches (classique et quantique). La première est applicable à très basse température, tandis que la deuxième est indispensable quand on s'éloigne des basses températures.

Le résultat obtenu, dans la description classique et quantique des vibrations, sont en parfaite accord avec les résultats expérimentaux [32].

Dans ce travail , nous travaillons à basse température, et nous étudions les vibrations par le formalisme classique.

Les vibrations des atomes sont dues aux forces de rappel qui relient les différents sites d'atomes voisins. Les interactions tentent de ramener le système à sa position d'équilibre [33 -34].

Il est utile de signaler que les arrangements atomiques spécifiques, dans chaque réseau cristallin, sont dus aux forces interatomiques. Dans l'approche classique, les interactions atomiques font office de ressort reliant une paire d'atomes.

L'équation du mouvement d'un atome de masse  $m_n$  positionnée sur le site  $n$  est donnée par la 2<sup>ème</sup> loi de Newton

$$m_n \frac{d^2 \vec{u}(n,t)}{dt^2} = \sum_{n'} \vec{f}_{nn'}$$

(7)

L'indice  $n'$  désigne les sites adjacents au site  $n$ .

Dans notre étude, nous nous plaçons dans le cadre de l'approximation harmonique et nous adopterons le modèle des forces centrales. L'équation (7) se met sous la forme suivante :

$$m_n \frac{d^2 \vec{u}_\alpha(n,t)}{dt^2} = - \sum_{n' \neq n} \sum_{\beta} \left( \frac{r_\alpha \cdot r_\beta}{d^2} \right) k(n,n') [\vec{u}_\beta(n,t) - \vec{u}_\beta(n',t)]$$

(8)

Les symboles  $\alpha$  et  $\beta$  désignent l'une des trois directions cartésiennes  $Ox$ ,  $Oy$ ,  $Oz$ , et  $m \equiv m_n$  est la masse de l'atome positionné sur le site  $n$ ,  $\vec{u}_\alpha(n,t)$  l'amplitude de vibration suivant la

direction  $\alpha$ . La distance  $r_\alpha$  est la composante du vecteur  $\vec{r}(n, n')$ , suivant la direction  $\alpha$ , qui joint les positions d'équilibres des atomes  $n$  et  $n'$ ,  $d$  est le module du vecteur  $\vec{r}(n, n')$ , et  $k(n, n')$  est la constante de rappel qui décrit les interactions entre les deux atomes  $n$  et  $n'$ .

En tenant compte de la périodicité du réseau atomique, nous constatons que les conditions aux limites périodiques sont vérifiées. Par conséquent, les solutions de l'équation (8) sont des ondes planes progressives. les amplitudes de vibration s'expriment par la relation

$$\vec{u}_\alpha(n, t) = \vec{u}_\alpha^0(n) \times \exp i[\vec{q} \cdot \vec{r}(n, n') - \omega t] \quad (9)$$

Le vecteur  $\vec{u}_\alpha^0(n)$  représente l'amplitude maximale de vibration de l'atome du site  $n$ , suivant la direction  $\alpha$  et  $\omega$  est une pulsation du mouvement de vibration.

En injectant l'expression  $\vec{u}_\alpha(n, t)$  dans l'équation (8), nous obtenons une nouvelle équation, qui a la forme suivante

$$\omega^2 m_n \vec{u}_\alpha(n) = \sum_{n' \neq n} \sum_{\beta} \left[ \frac{\vec{r}_\alpha \vec{r}_\beta}{d^2} \right] k(n, n') [\vec{u}_\beta(n', \omega) - \vec{u}_\beta(n, \omega)] \quad (10)$$

Cette dernière équation doit être écrite pour les  $N$  atomes contenus dans la cellule primitive, et dans les trois directions cartésiennes.

Au final, nous auront un système de  $3N$  équations de mouvements (car il y a 3 degrés de liberté par site), ce qui génère une matrice dynamique  $D(3N \times 3N)$ .

Dans le cas de la structure CS, il y a un seul site atomique dans la cellule élémentaire, donc, la matrice dynamique carrée ( $D$ ) de la structure est de dimension  $(3 \times 3)$ .

La diagonalisation de la matrice  $D$  est équivalente à l'écriture suivante

$$[\Omega^2 I - D(\vec{q}, r)] |u\rangle = 0 \quad (11)$$

La matrice  $D$  est définie pour chaque vecteur d'onde  $\vec{q} \equiv (q_x, q_y, q_z)$ . Le triplet  $(q_x, q_y, q_z)$  regroupe les composantes du vecteur d'ondes du réseau réciproque, suivant les directions,  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$ , respectivement.  $I$  est une matrice identité de même rang que la matrice  $D$ .

La matrice  $D$  est une fonction des constantes de force, qui assurent le couplage et les interactions entre les différents sites atomiques  $k_1$  et  $k_2$ . Dans les équations, nous avons employé la forme normalisée des constantes  $r = \frac{k_2}{k_1}$ . Le vecteur  $|u\rangle$  regroupe les trois

vecteurs propres du système matriciel. La grandeur  $\Omega^2 = \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2$  est la fréquence (énergie) normalisée du système CS parfait. La fréquence caractéristique  $\omega_0$  est définie par les

paramètres du système  $\omega_0^2 = \frac{k_1}{m_n}$ , où  $k_1$  est la constante d'interaction entre premiers voisins et

$m_n$  la masse de l'atome positionné au site  $n$ .

A l'aide de l'équation algébrique en  $\Omega^2$ , les différents modes de vibration du système CS sont caractérisés par les solutions  $\Omega_s$ , avec  $s = 1, 2, \dots, 3N$ , telles que  $\Omega_s \geq 0$ .

Pour déterminer les pulsations propres de vibration du système (mathématiquement sont les valeurs propres de la matrice), il faut diagonaliser la matrice dynamique de l'équation (11). Pour que le système matriciel ait des solutions non triviales, il faut que son déterminant soit nul.

$$\det[\Omega^2 I - D(e^{i\phi_x}, e^{i\phi_y} Z, r)] = 0 \quad (12)$$

Cette condition dite de compatibilité du système parfait donne accès, pour chaque donnée  $(\vec{q}, \Omega)$  à une équation séculaire en  $\chi$  (le paramètre  $\chi$  relie les déplacements atomiques suivant la direction de propagation  $(Oz)$ . Le triplet  $(q_x, q_y, q_z)$  peut être remplacé par l'écriture,  $(\exp(i\phi_x), \exp(i\phi_y), Z_3)$  le  $Z_3$  est appelé facteur de phase suivant  $(Oz)$  et le couple  $(\exp(i\phi_x), \exp(i\phi_y))$  désigne l'angle d'incidence.

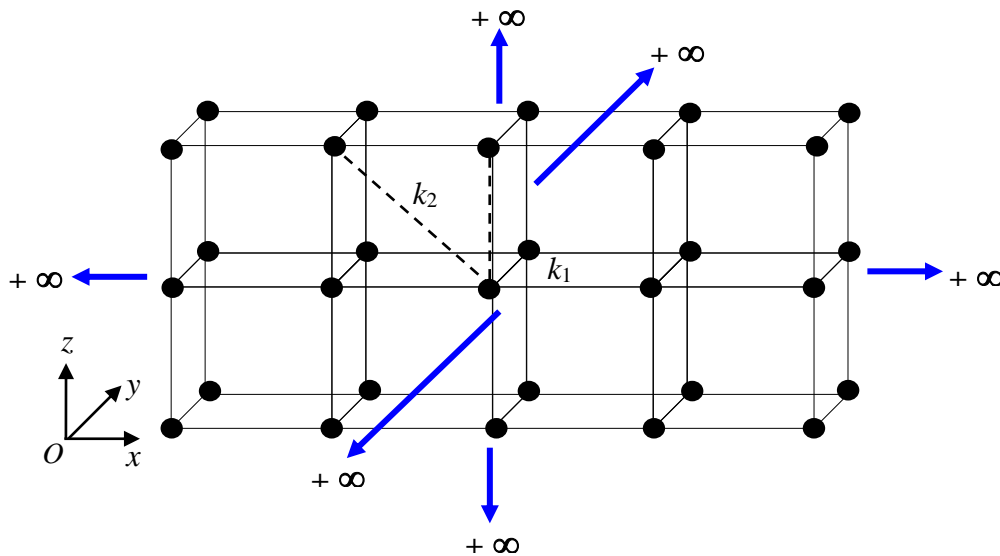
Selon les valeurs de  $Z$ , on distingue trois possibilités :

- i)  $|Z|= 1$ , les solutions correspondent à des modes de vibration propageants.
- ii)  $|Z| < 1$ , les solutions correspondent à des modes de vibration évanescents.
- iii)  $|Z| > 1$ , les solutions correspondent des modes de vibration divergents.

## II.2) Equations du mouvement – Matrice dynamique

Le système modélisé, dans ce mémoire, est un réseau cubique simple monoatomique (par exemple de type A). Chaque site atomique a une masse  $m_A$  et les trois vecteurs de base  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  permettent de décrire tout le réseau avec de simples translations dans les trois directions cristallographiques.

Dans ce présent travail, nous tenons compte uniquement des interactions entre premiers et seconds voisins. Ces interactions sont notées, respectivement, par  $k_1$  et  $k_2$ .



**Figure 2** : Représentation schématique d'un réseau cubique simple parfait.

Dans le réseau cubique simple parfait, nous pouvons décrire la dynamique du cristal entièrement par la connaissance de la dynamique d'un seul site atomique. Et comme il y a trois degrés de liberté par site (système 3D), la dynamique de la structure s'obtient par l'écriture des trois équations du mouvement suivant les directions cartésiennes  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$ , du site  $(i,j,k)$ , comme suit :

i) Suivant la direction ( $Ox$ )

$$\begin{aligned}
 & (m\omega^2 - 2k_1 - 4k_2)u_x(i, j, k) + k_1[u_x(i+1, j, k) + u_x(i-1, j, k)] + \\
 & \frac{k_2}{2} \left[ u_x(i+1, j+1, k) + u_x(i+1, j-1, k) + u_x(i-1, j+1, k) + u_x(i-1, j-1, k) \right. \\
 & \left. + u_x(i+1, j, k+1) + u_x(i+1, j, k-1) + u_x(i-1, j, k+1) + u_x(i-1, j, k-1) \right] \\
 & + \frac{k_2}{2} \left[ u_y(i+1, j+1, k) - u_y(i+1, j-1, k) - u_y(i-1, j+1, k) + u_y(i-1, j-1, k) \right. \\
 & \left. + u_z(i+1, j, k+1) - u_z(i+1, j, k-1) - u_z(i-1, j, k+1) + u_z(i-1, j, k-1) \right] = 0
 \end{aligned} \tag{13a}$$

ii) Suivant la direction ( $Oy$ )

$$\begin{aligned}
 & (m\omega^2 - 2k_1 - 4k_2)u_y(i, j, k) + k_1[u_y(i, j+1, k) + u_y(i, j-1, k)] + \\
 & \frac{k_2}{2} \left[ u_y(i+1, j+1, k) + u_y(i+1, j-1, k) + u_y(i-1, j+1, k) + u_y(i-1, j-1, k) \right. \\
 & \left. + u_y(i, j+1, k+1) + u_y(i, j+1, k-1) + u_y(i, j-1, k+1) + u_y(i, j-1, k-1) \right] \\
 & + \frac{k_2}{2} \left[ u_x(i+1, j+1, k) - u_x(i+1, j-1, k) - u_x(i-1, j+1, k) + u_x(i-1, j-1, k) \right. \\
 & \left. + u_z(i, j+1, k+1) - u_z(i, j+1, k-1) - u_z(i, j-1, k+1) + u_z(i, j-1, k-1) \right] = 0
 \end{aligned} \tag{13b}$$

iii) Suivant la direction ( $Oz$ )

$$\begin{aligned}
 & (m\omega^2 - 2k_1 - 4k_2)u_z(i, j, k) + k_1[u_z(ij, k+1) + u_z(i, j, k-1)] + \\
 & \frac{k_2}{2} \left[ u_z(i+1, j, k+1) + u_z(i+1, j, k-1) + u_z(i-1, j, k+1) + u_z(i-1, j, k-1) \right. \\
 & \left. + u_z(i, j+1, k+1) + u_z(i, j+1, k-1) + u_z(i, j-1, k+1) + u_z(i, j-1, k-1) \right] \\
 & + \frac{k_2}{2} \left[ u_x(i+1, j, k+1) - u_x(i+1, j, k-1) - u_x(i-1, j, k+1) + u_x(i-1, j, k-1) \right. \\
 & \left. + u_y(i, j+1, k+1) - u_y(i, j+1, k-1) - u_y(i, j-1, k+1) + u_y(i, j-1, k-1) \right] = 0
 \end{aligned} \tag{13c}$$

Le regroupement des trois équations donne la matrice dynamique  $D$  du système parfait, qui est de dimension  $(3 \times 3)$ .

$$D = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} \end{bmatrix} \tag{14}$$

Tels que :

$$D_{11} = m_A w^2 - 2k_1 - 4k_2 + K_1(z_1 + z_1^{-1}) + \frac{k_2}{2}(z_1 + z_1^{-1})(z_2 + z_2^{-1}) + \frac{k_2}{2}(z_1 + z_1^{-1})(z_3 + z_3^{-1}),$$

$$D_{12} = D_{21} = \frac{k_2}{2}(z_1 - z_1^{-1})(z_2 - z_2^{-1}),$$

$$D_{13} = D_{31} = \frac{k_2}{2}(z_1 - z_1^{-1})(z_3 - z_3^{-1}),$$

$$D_{22} = m_A w^2 - 2k_1 - 4K_2(z_2 + z_2^{-1}) + \frac{k_2}{2}(z_1 + z_1^{-1})(z_2 + z_2^{-1}) + \frac{k_2}{2}(z_2 + z_2^{-1})(z_3 + z_3^{-1}),$$

$$D_{23} = D_{32} = \frac{k_2}{2}(z_2 - z_2^{-1})(z_3 - z_3^{-1}),$$

$$D_{33} = m_A w^2 - 2k_1 - 4k_2 + k_1(z_3 + z_3^{-1}) + \frac{k_2}{2}(z_1 + z_1^{-1})(z_3 + z_3^{-1}) + \frac{k_2}{2}(z_2 + z_2^{-1})(z_3 + z_3^{-1}).$$

### II.3) Vitesses de groupe

La vitesse avec laquelle se propage l'onde de vibration dans un réseau atomique est appelée la vitesse de groupe du paquet d'ondes. Elle correspond à la vitesse avec laquelle l'énergie ou l'information est transportée dans un milieu dispersif.

Si le vecteur d'onde  $\vec{q}$  prend des valeurs réelles, la vitesse est définie par la relation :

$$v_g = \frac{\partial \Omega}{\partial q} \quad \text{soit} \quad \vec{v}_g = \overrightarrow{\text{grad}}[\Omega(\vec{q})] \tag{15}$$

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

Les éléments de la matrice dérivée de la dynamique est donnée par :

$$Dv = \begin{bmatrix} Dv_{11} & Dv_{12} & Dv_{13} \\ Dv_{21} & Dv_{22} & Dv_{23} \\ Dv_{31} & Dv_{32} & Dv_{33} \end{bmatrix} \quad (16)$$

$$\text{Avec : } Dv_{11} = i \frac{k_2}{2} (z_1 + z_1^{-1})(z_3 - z_3^{-1}),$$

$$Dv_{13} = Dv_{31} = i \frac{k_2}{2} (z_1 - z_1^{-1})(z_3 - z_3^{-1}),$$

$$Dv_{22} = Dv_{23} = Dv_{32} = i \frac{k_2}{2} (z_2 - z_2^{-1})(z_3 - z_3^{-1}),$$

$$Dv_{33} = ik_1(z_3 - z_3^{-1}) + i \frac{k_2}{2} (z_1 + z_1^{-1})(z_3 - z_3^{-1}) + i \frac{k_2}{2} (z_2 + z_2^{-1})(z_3 - z_3^{-1}),$$

Les autres éléments sont nuls.

### III. Résultats et interprétation

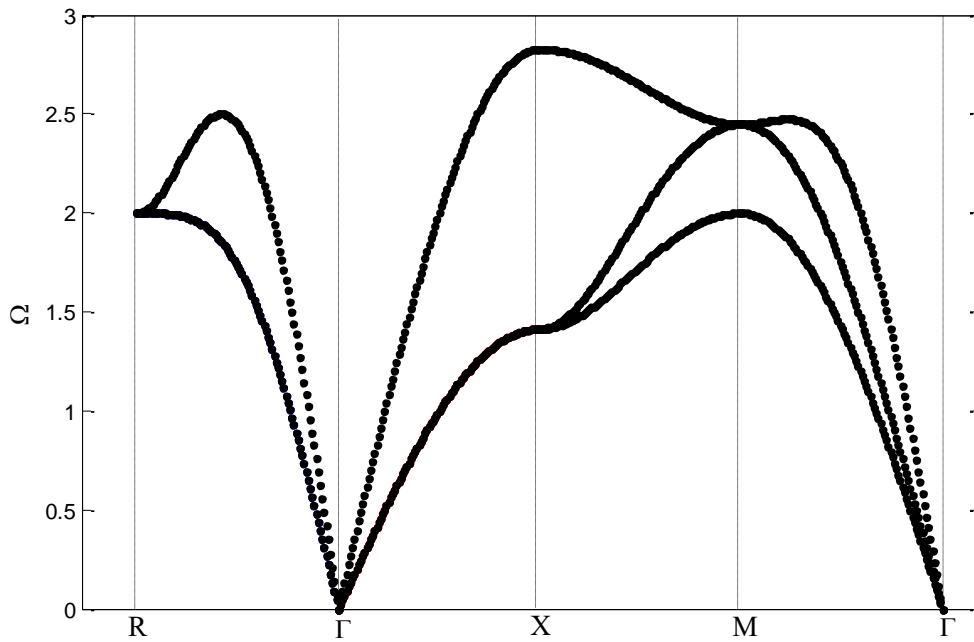
Pour déterminer les modes propres de vibration (les énergies de vibration), nous devons diagonaliser la matrice dynamique du système cubique simple (Eq. 11).

Dans le cas de la structure sous étude, nous obtenons trois valeurs propres. Ces valeurs représentent les énergies normalisées de vibration  $\Omega_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ .

Nous signalons que les modes de vibration dépendent des facteurs de phase et des constantes de force entre premiers et seconds voisins.

Nous avons tracé les courbes de dispersion, suivant les directions de haute symétrie, dans le cas d'une incidence  $\phi_x = \phi_y = 0$  et pour un rapport de force  $r = k_2/k_1 = 0.5$ .

Les résultats sont plotés sur la figure 3.



**Figure 3** : Courbes de dispersion dans un réseau cubique simple parfait, dans le cas d'une incidence  $\phi_x = \phi_y = 0$ , le long des chemins de haute symétrie.

Les limites des intervalles de propagation de chaque mode de vibration sont regroupées dans le tableau suivant.

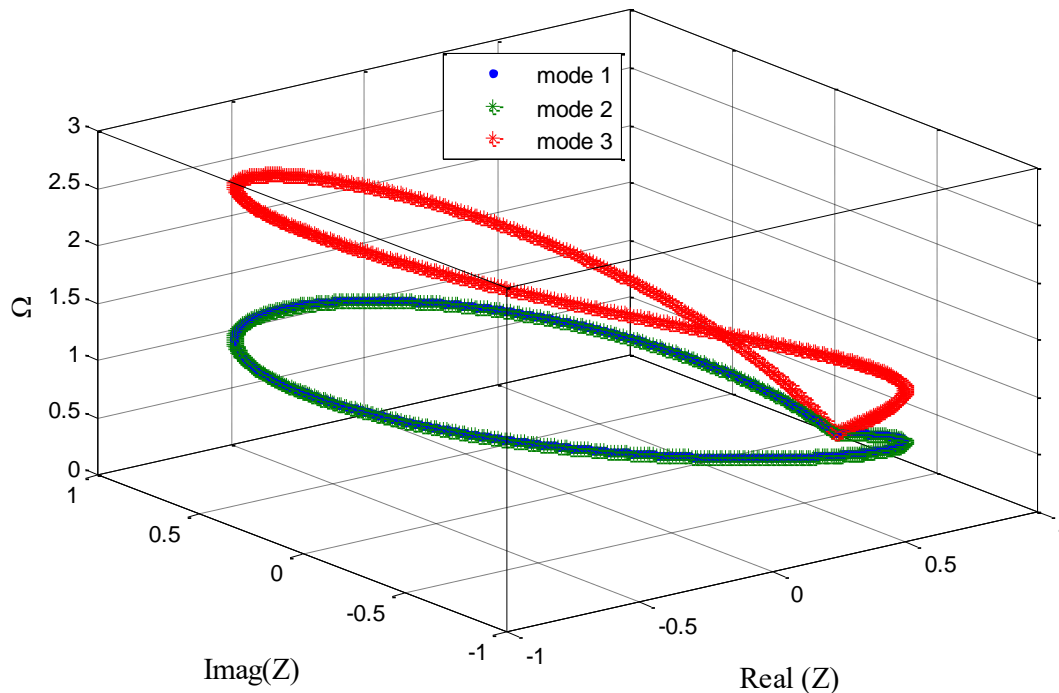
Le mode \ Direction	Mode 1	Mode 2	Mode 3
<b><i>RΓ</i></b>	$\Omega_{1min} = 0,00$ $\Omega_{1max} = 1,97$	$\Omega_{2min} = 0,00$ $\Omega_{2max} = 1,97$	$\Omega_{3min} = 0,00$ $\Omega_{3max} = 2,49$
<b><i>ΓX</i></b>	$\Omega_{1min} = 0,00$ $\Omega_{1max} = 1,41$	$\Omega_{2min} = 0,00$ $\Omega_{2max} = 1,41$	$\Omega_{3min} = 0,00$ $\Omega_{3max} = 2,81$
<b><i>XM</i></b>	$\Omega_{1min} = 1,42$ $\Omega_{1max} = 1,99$	$\Omega_{2min} = 1,42$ $\Omega_{2max} = 2,45$	$\Omega_{3min} = 2,45$ $\Omega_{3max} = 2,82$
<b><i>MΓ</i></b>	$\Omega_{1min} = 0,00$ $\Omega_{1max} = 1,98$	$\Omega_{2min} = 0,00$ $\Omega_{2max} = 2,45$	$\Omega_{3min} = 0,00$ $\Omega_{3max} = 2,47$

**Tableau 1** : Plages de propagation des modes propres de vibration d'une structure cristalline de type cubique simple.

Nous constatons que les modes propres de vibration sont symétriques par rapport à l'origine ( $\Gamma$ ) qui représente le centre de la zone de Brillouin.

Le long des deux premiers chemins ( $R\Gamma$  et  $\Gamma X$ ), nous observons que les deux modes de vibration (1) et (2) sont dégénérés (se superposent).

Le long des deux autres chemins (XM et MΓ), les trois modes sont nettement séparés et chaque mode se propage dans son intervalle de fréquence d'excitation, tel que résumé sur le tableau 1.



**Figure 4 :** Courbes de dispersion 3D, pour un système cubique simple parfait, dans le cas d'un rapport de force  $r = 0.5$ .

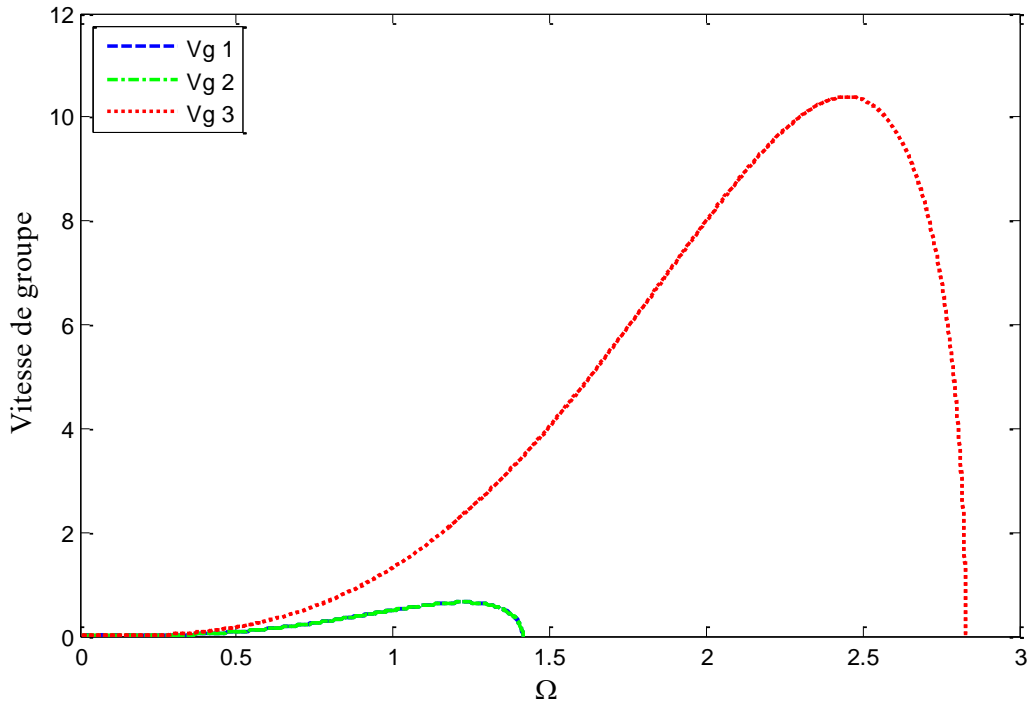
- Nous constatons que la dispersion de phonons est fortement dépendante de l'angle d'incidence des ondes élastiques.
- La dépendance des modes en fonction de  $z_3$  (ou simplement  $q_z$ ) n'est pas linéaire, ce qui veut dire que le système est dispersif.

- D'après les courbes, nous observons des modes pour lesquels leur fréquence tend vers zéro ( $\Omega \rightarrow 0$ ), lorsque le vecteur d'onde  $q_z = 0 \Rightarrow$  ces modes sont dits acoustiques, et dans le cas inverse les modes de vibration sont dits optiques. Et la gamme de propagation (tous les modes) définit la bande passante pour les phonons.

Pour visualiser cette bande, nous les avons tracés ses limites au chapitre 2 (pour la bande passante lorsque les 3 modes de vibration sont excités) dans le système considéré.

- Le calcul de la pente des tangentes des courbes de dispersion donne accès aux trois vitesses de groupe de la structure CS. Ces vitesses sont indispensables pour étudier la diffusion de phonons dans la structure étudiée dans ce travail, nous nous intéressons uniquement aux énergies localisées).

L'allure de la vitesse de groupe  $v_g$  dans les trois modes en fonction de la fréquence normalisée de vibration  $\Omega$  est donnée sur la figure 5.



**Figure 5 :** Vitesse de groupe d'un guide d'onde parfait formé d'une structure cubique simple.

Notons que l'étendue de chacune des plages où la vitesse  $v_g \neq 0$  se rapporte bien à celle des modes propageants.

Nous constatons que la pente de ces courbes ne change pas de signe. Cela signifie que l'onde incidente se propage bien sans changement de direction dans le cristal.

Les trois mode sont très faibles a basses fréquences( pour les  $\Omega$  petit ).

Pour les vitesses, les deux premières branches 1 et 2 sont superposées l'une sur l'autre, tandis que la troisième branche est bien séparée et chacune est définie dans son propre intervalle.

Les limites de la bande où les vitesses de groupe sont non nulles sont données sur la tableau 2.

Vitesses de groupe	Plage de propagation
$v_{g1}$	$\Omega = 0,00 - 1,41$
$v_{g2}$	$\Omega = 0,00 - 1,41$
$v_{g3}$	$\Omega = 0,00 - 2,83$

**Tableau 2 :** Les fréquences correspondantes aux valeurs limites des vitesses, relativement à dans chaque mode de phonon.

Pour les courbes des vitesses  $v_{g1}$  et  $v_{g2}$ , on constate qu'elles augmentent de  $\Omega = 0,37$  jusqu'à  $\Omega = 1,35$ , et puis elles diminuent très vite pour s'anuler à la fréquence  $\Omega = 1,41$ .

Par contre, pour la courbe de  $v_{g3}$ , on remarque une augmentation importante de  $\Omega = 0,37$  jusqu'à  $\Omega = 2,47$ , puis elle diminue pour s'anuler à  $\Omega = 2,82$ .

### **Conclusion**

Les spectres phononiques du système CS parfait constituent une référence pour toute autre étude incluant des perturbations structurelles. Les spectres en présence des inhomogénéités sont toujours rapportés (ou comparés) à ceux du guide d'onde parfait. Les vitesses de groupe et le nombre et la nature des modes de propagation sont relevés de l'étude de la dynamique du système parfait.

# Chapitre 2

Energies liées au revêtement  
de la surface dans un réseau  
CS semi-infini

### I. Introduction

Un cristal idéal et parfait est une notion purement théorique qui n'a pas d'équivalence dans la réalité. Dans la nature, les cristaux sont limités par des surfaces de contact avec leur environnement. De plus, l'ordre des arrangements internes des atomes se trouve souvent perturbé par la présence de différents types de défauts atomiques (ponctuels, linéaires et volumiques) [35]. Ces défauts sont inévitables et ne sont pas mauvais pour les matériaux. Au contraire, ils sont à l'origine des propriétés extraordinaires des matériaux qui les portent, à condition de ne pas franchir un certain seuil de concentration.

La présence des défauts entraîne des modifications dans les nuages électroniques ce qui conduit à une nouvelle réorganisation des liaisons d'interactions entre les sites atomiques.

On signale que l'organisation atomique, dans un cristal donné, a tendance à réduire au minimum l'énergie d'interaction entre les atomes d'un matériau, d'où sa stabilité. De plus, le degré d'interaction entre les sites atomiques permet de définir l'état de la matière qui se manifeste (solide, liquide ou gaz). A l'état gazeux, il y a une résistance au mouvement des atomes ou des molécules. Tandis que, à l'état liquide, la résistance est beaucoup plus importante mais les molécules peuvent se déplacer librement. En dernier lieu, à l'état solide, le mouvement des atomes et des molécules est restreint aux oscillations des positions relatives (dites vibrations localisées), bien que certains mouvements soient possibles par diffusion ou activés par la température. Selon l'état et la nature de la matière, les liaisons atomiques qu'on peut rencontrer sont en nombre de trois [36] :

*i) La liaison ionique* : elle est due à l'attraction électrostatique entre ions de signes contraires (transfert d'un ou plusieurs électrons de la couche périphérique d'atomes métalliques donateurs d'électrons, vers la couche périphérique d'atomes non métalliques accepteurs d'électrons).

*ii) La liaison covalente* : elle résulte du partage des électrons périphériques qui se déplacent sur des orbitales communes entre les non-métaux à la fois donateurs et accepteurs d'électrons.

*iii) La liaison métallique* : elle favorise la création de structures cristallines simples, de grande symétrie et de très grande compacité. Elle est observée dans les matériaux qui possèdent un nombre faible d'électrons de valence. Ces électrons peuvent facilement être arrachés pour former un nuage électronique dans lequel sont noyés les ions positifs résultants des atomes après la perte d'électrons.

## Chapitre 2 Energies liées au revêtement de la surface dans un réseau CS semi-infini

L'objectif de ce chapitre deux est de relever l'effet d'un défaut localisé et une brisure de symétrie, que nous considérons comme un double défaut (un dépôt atomique sur une surface), sur les propriétés vibrationnelles d'une structure cubique simple semi-infinie.

Le chapitre est structuré comme suit : nous commençons par rappeler brièvement les différents types de défauts qui sont capables de perturber les structures atomiques idéales. Puis, nous présentons la technique analytique, utilisée dans ce mémoire, pour surmonter la difficulté relative aux matrices dynamiques rectangulaires générées par les défauts cités. La méthode employée permettra de déterminer les états énergétiques localisés de vibration qui sont liés au revêtement d'une surface d'un CS. Les développements mathématiques qui permettent la description du mouvement et la dynamique des atomes ainsi que la construction de la matrice dynamique rectangulaire sont rapportés. En dernier, les résultats obtenus par simulations numériques sont analysés, discutés et commentés.

### II. Les défauts cristallins

Dans la réalité, un cristal parfait n'existe pas. Presque, tous les assemblages cristallins contiennent des défauts et perturbations atomiques qui régissent la majorité (si on n'ose pas dire l'intégralité) de leurs propriétés électroniques, magnétiques, optiques, chimiques, etc.

À priori, les défauts présents ne doivent pas être considérés comme indésirables ou nuisibles. Au contraire, un cristal parfait serait dénué de toutes les propriétés intéressantes. Les effets des défauts et les inhomogénéités structurelles varient selon la nature du matériau et l'étendue de la perturbation ainsi que le type de défaut. Un défaut cristallin est une interruption de la périodicité. Cette dernière représente la répétition régulière des positions atomiques dans les trois directions de l'espace. En physique et en chimie de la matière condensée, nous notons quatre sortes de défauts cristallins, classés suivant leurs géométries. Leurs descriptions sommaires sont :

- **Défauts ponctuels (0D)** : ils sont considérés comme des perturbations localisées (ou ponctuelles) dans un réseau, à l'échelle atomique. Autrement dit, ils ne concernent qu'un nombre limité de nœuds et ne perturbent que quelques sites voisins dans la matrice de la structure périodique. Ils sont de plusieurs types dont les plus importants sont les lacunes, les interstitiels et les atomes en substitution.
- **Défauts linéaires (1D)** : ils présentent une allure filiforme. Ils sont générés par la déformation du matériau sous l'effet de contraintes de traction, de contraction, de torsion,

## Chapitre 2 Energies liées au revêtement de la surface dans un réseau CS semi-infini

etc. Ces contraintes conduisent à des déformations plastiques dites dislocations. Il existe deux types de dislocations : dislocation coin et dislocations vis.

- **Défauts plans (2D)** : ils sont obtenus lorsque les monocristaux, à différentes orientations, sont accolés pour donner un polycristal. Les zones de juxtaposition sont appelées joints de grain. Les défauts plans peuvent aussi être des défauts d'empilement ou des macles, etc. Ce type de défaut n'est pas interne au cristal,
- **Défauts à trois dimensions (3D)** : le remplacement ou la substitution d'une partie d'un cristal par un volume d'un composé différent (comme les précipités, les inclusions, les pores) constitue un défaut volumique ou 3D.

### III. Méthode de raccordement appliquée aux réseaux perturbés

La présence d'une surface dans un réseau atomique semi-infini constitue une brisure de symétrie, suivant la direction normale à la surface. Ceci signifie que la périodicité tridimensionnelle du cristal est rompue et que les conditions aux limites ne sont plus applicables. Par conséquent, la forme de la matrice dynamique, issue des équations du mouvement, est rectangulaire. Sa résolution est impossible, d'où la nécessité de l'introduction d'une nouvelle approche, permettant de tenir compte du problème [37].

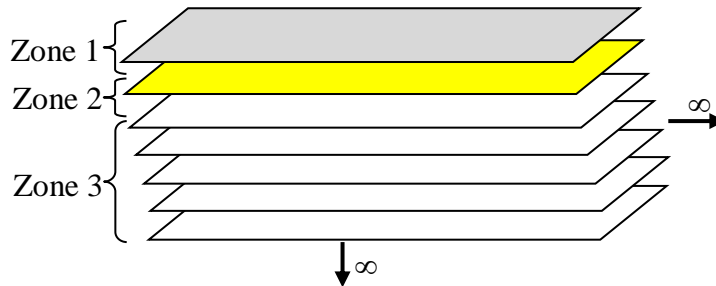
Dans le domaine de la dynamique des réseaux atomiques perturbés, nous retenons principalement trois méthodes qui sont proposées pour y remédier à la difficulté posée par la forme rectangulaire de la matrice dynamique. Il s'agit de : (i) la méthode de diagonalisation directe (Slab Method), (ii) la méthode des fonctions de Green (Green Functions) et (iii) la méthode de raccordement (Matching Method).

La première méthode exige un temps de calcul assez élevé (du fait qu'elle modélise les systèmes par des matrices de grandes tailles); la seconde méthode utilise un outil mathématique très puissant. Les états vibrationnels du système perturbé sont donnés par les pôles d'une fonction mathématique déterminée à l'aide des matrices dynamiques des deux systèmes parfait et perturbé.

La troisième méthode est la plus récente d'entre elles. Elle a été introduite par l'Allemand Feuchtwang, en 1967 [38], lors d'une étude de l'équilibre de la structure statique d'un réseau cristallin semi-infini à 3D. Depuis, elle s'est imposée comme un moyen incontournable dans le traitement et la résolution des problèmes liés à la propagation d'ondes dans les systèmes perturbés. Cette dernière méthode sera employée dans ce travail de mémoire de master.

### - Principe de la méthode de raccordement

L'application de cette méthode requiert la subdivision du cristal semi-infini, contenant la surface, en trois régions distinctes (voir la figure 6).



**Figure 6 :** Subdivision d'un cristal selon le concept de la méthode de raccordement.

Les trois régions, indiquées en zones, se définissent comme suit :

- *Zone parfaite* : c'est la région où on trouve la structure parfaite (dite aussi le volume), les atomes ne sont pas influencés par la présence du défaut, elle permet de tracer les courbes de dispersion, elle est schématisée par la zone (3).
- *Zone de défaut (ou zone perturbée)* : c'est la région où les défauts sont localisés ou bien la perturbation elle-même. Elle est affectée par la relaxation et la reconstruction des plans atomiques. La périodicité n'est pas assurée dans cette zone, ce qui conduit à des propriétés différentes de celles des zones parfaites. Elle est indiquée par la zone (1).
- *Zone de raccordement* : c'est la région qui sépare les zones décrites précédemment. Elle est utilisée pour raccorder les modes de vibration propageant des zones parfaites aux modes localisés de vibration au niveau de la zone perturbée (zone 2).

## IV. Dynamique du système CS semi-infini

### IV.1. Description de la surface avec revêtement

Le système étudié consiste en un réseau atomique semi-infini, de type A, qui cristallise dans la structure cubique simple où est déposé un plan de revêtement ayant des atomes de type B.

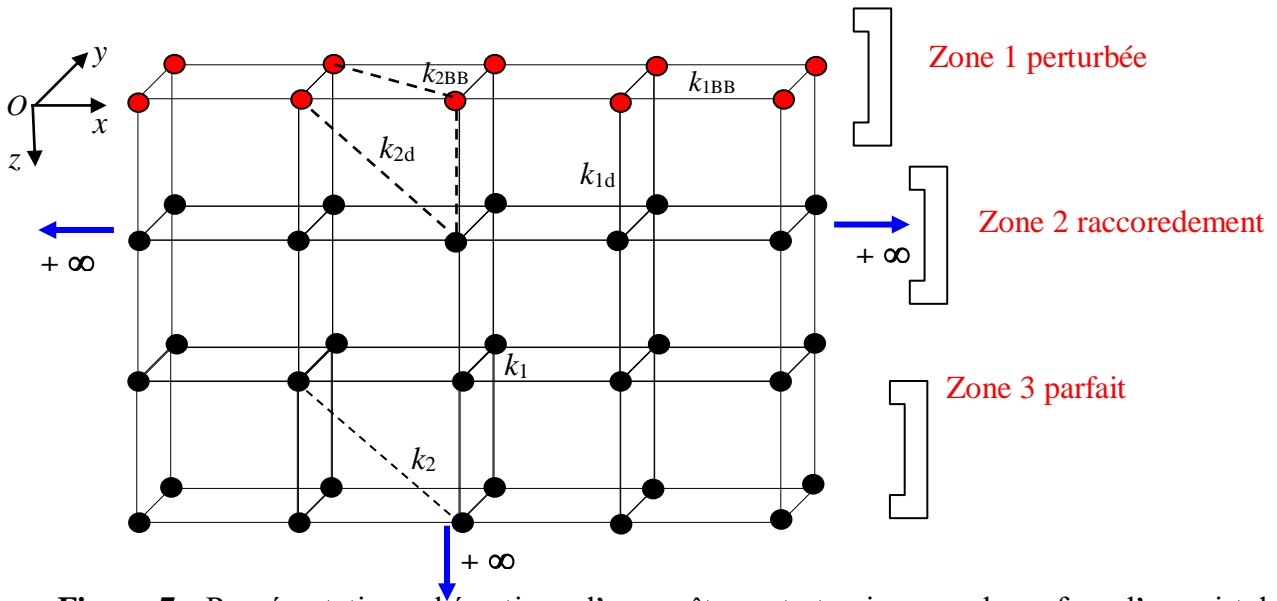
## Chapitre 2 Energies liées au revêtement de la surface dans un réseau CS semi-infini

Le revêtement de la surface modifie profondément les propriétés vibrationnelles de la structure. Ceci pour deux raisons majeures, la première est liée à la réduction de la coordinance des sites à cause de la brisure de symétrie ; la seconde est relative à l'introduction d'un autre type d'atomes, notés B sous forme de dépôt. Ceci entraîne des changements dans les constantes de force ainsi que la stabilité de la structure. La configuration géométrique de la structure entraîne des états énergétiques spécifiques (figure 7).

Nous tenons compte des interactions atomiques jusqu'aux seconds voisins. Au niveau des zones 1 et 2 (où la perturbation est localisée), les interactions entre différents sites sont numérotées par  $k_{1BB}$  et  $k_{2BB}$  (dans le premier plan – contenant les atomes B) et  $k_{1d}$  et  $k_{2d}$  (entre sites AB et dans le deuxième plan), en décrivant, respectivement, le couplage entre premiers et seconds voisins. On introduit les notations normalisées suivantes :

$$r_{1B} = \frac{k_{1BB}}{k_1} ; r_{2B} = \frac{k_{2BB}}{k_1} ; r_{1d} = \frac{k_{1d}}{k_1} ; r_{2d} = \frac{k_{2d}}{k_1} \quad (17)$$

L'effet de la masse est considéré aussi, par la variation du rapport de masse ( $m = m_B/m_A$ ). Nous examinons les trois possibilités, masse légère, masses comparables et masse lourde. Des simulations sont réalisées pour un rapport de 20% de plus ou de moins.



**Figure 7 :** Représentation schématique d'un revêtement atomique sur la surface d'un cristal semi-infini à cristallisation cubique simple.

### IV.2. Matrice dynamique du CS semi-infini

La matrice dynamique  $D_d$  du système semi-infini, en présence du revêtement, trouve son origine dans l'écriture des équations du mouvement des atomes du système perturbé.

## Chapitre 2 Energies liées au revêtement de la surface dans un réseau CS semi-infini

On écrit les équations du site atomique du plan de surface, ainsi que celles du site atomique situé sur le plan qui assure la jonction (le raccordement) entre la zone de surface (1) et la zone parfaite (3) illustrées sur la figure 6. Il est utile de mentionner que les équations de mouvement doivent être écrites dans les trois directions de l'espace (degrés de liberté ddl).

Le regroupement de ces équations du mouvement donne un système matriciel linéaire et homogène, de forme rectangulaire  $D_d$ . Il y a plus d'inconnues que d'équations.

Dans le cas de la structure sous étude (figure 7), on détermine la taille de la matrice comme suit :

- On dénombre un seul site dans la zone défaut. Alors on écrit trois (3) équations (3ddl/site).
- Dans la zone de raccordement, il y a un site  $\Rightarrow$  trois (3) équations aussi à écrire.
- Quand on écrit les équations du mouvement de l'atome de raccordement, on introduira certainement les amplitudes de vibration du site adjacent situé dans la zone parfaite.

Au final, on aura six (6) équations et neuf (9) inconnues :  $D_d(6 \times 9)$ .

En résumé la matrice  $D_d$  se compose de :

$$\left\{ \begin{array}{l} 6 \text{ Lignes} \equiv [1 \text{ site (zone défaut)} + 1 \text{ site (zones de raccordement)}] \times 3 \text{ ddl} = 6 \text{ équations} \\ 9 \text{ Colonnes} \equiv 6 + 1 \text{ site (adjacent)} \times 3 \text{ ddl} = 9 \text{ inconnues.} \end{array} \right.$$

La matrice rectangulaire  $D_d(6 \times 9)$  est appelée matrice dynamique du système de surface, en présence du revêtement.

Généralisation : d'une façon générale,  $\dim(D_d) = (p \times q)$ .

$p \equiv$  le nombre d'atomes dans la zone (défaut + ceux de raccordement)  $\times 3$ ddl..

$q \equiv (p + \text{les atomes en relation directe avec les atomes de raccordement}) \times 3$ ddl.

### IV.3. Matrice de raccordement associée

Si on relie les déplacements vibrationnels des atomes appartenant au domaine de surface, aux champs vibrationnels des modes évanescents de la zone parfaite, on obtient une matrice dite de raccordement.

Dans ce travail de master, il y a une seule zone de raccordement (au-dessous de la surface). On doit définir une base  $\{R\}$ , qui sera utilisée pour l'étude du mouvement des atomes positionnés sur les plans situés en bas de la zone de surface.

Pour construire la matrice de raccordement, qu'on notera  $D_R$ , on exprime l'ensemble des déplacements atomiques en fonction uniquement des déplacements de la zone défaut et de la

## Chapitre 2 Energies liées au revêtement de la surface dans un réseau CS semi-infini

zone de raccordement ainsi que les grandeurs de raccordement, exprimées dans une base bien définie dans l'espace des phases.

Les déplacements atomiques seront exprimés comme une combinaison linéaire des vecteurs  $\{R\}$  définissant ainsi un espace vectoriel de dimension finie. Ils sont de dimension égale au nombre de modes évanescents obtenus lors de l'étude de la dynamique de la structure CS idéale, située loin de la zone perturbée (au-delà du plan de raccordement).

Dans la base  $\{R\}$  (en bas de la zone défaut), les déplacements vibrationnels d'un atome sont de la forme [39-40]

$$u_{\alpha}(n_x, n_y, n_z) = \sum_{\nu=1}^3 \eta_{\nu}^{n_x} A(\alpha, \nu) R_{\nu} \quad (18)$$

Où :  $R_i$  est le vecteur unitaire qui caractérise les modes évanescents selon le mode  $\bar{\nu}$  dans la base  $\{R\}$ .  $\alpha$  désigne les trois directions cartésiennes de l'espace ( $Ox$ ), ( $Oy$ ) et ( $Oz$ ).

Le coefficient  $A$  représente les poids pondérés associés aux différents modes évanescents de vibration. Ils sont déterminés à l'aide des vecteurs propres issus de l'étude de la dynamique de la zone parfaite (vecteurs propres associées aux valeurs propres lors de la diagonalisation de la matrice dynamique du système parfait – vu au chapitre 1).

Dans la zone perturbée, le vecteur déplacement est noté  $|u\rangle$ . Il est composé de deux parties :

$$|u\rangle = \begin{bmatrix} |irr\rangle \\ |rac\rangle \end{bmatrix}.$$

Le vecteur  $|irr\rangle$  contient l'ensemble des déplacements atomiques du site irréductible positionné au plan de surface (avec 3 composantes, puisqu'il y a 3 ddl).

Par conséquent,  $dim(|irr\rangle) = 1 \text{ site} \times 3 \text{ ddl} = 3$ .

Quant à la deuxième partie de la base (vecteur  $|rac\rangle$ ), elle est constituée des déplacements atomiques du site de la zone de raccordement (le plan situé au-dessous du plan de la surface), (suivant les 3 directions aussi).

On en déduit,  $dim(|rac\rangle) = 1 \text{ site} \times 3 \text{ ddl} = 3$ .

Le raccordement des atomes se met sous la forme matricielle ci-dessous

$$|u\rangle = \begin{bmatrix} |irr\rangle \\ |rac\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \eta_1 u_1(1) & \eta_2 u_2(1) & \eta_3 u_3(1) \\ 0 & 0 & 0 & \eta_1 u_1(2) & \eta_2 u_2(2) & \eta_3 u_3(2) \\ 0 & 0 & 0 & \eta_1 u_1(3) & \eta_2 u_2(3) & \eta_3 u_3(3) \\ 0 & 0 & 0 & \eta_1^2 u_1(1) & \eta_2^2 u_2(1) & \eta_3^2 u_3(1) \\ 0 & 0 & 0 & \eta_1^2 u_1(2) & \eta_2^2 u_2(2) & \eta_3^2 u_3(2) \\ 0 & 0 & 0 & \eta_1^2 u_1(3) & \eta_2^2 u_2(3) & \eta_3^2 u_3(3) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{bmatrix} = [D_R] \begin{bmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{bmatrix} \quad (19)$$

Les paramètres  $\eta_1, \eta_2, \eta_3$  et  $u_1, u_2, u_3$  représentent les trois valeurs et les trois vecteurs propres de la matrice dynamique du système parfait. Les produits deux à deux définissent les poids pondérés associés aux modes de vibration.

La matrice  $D_R$  est dite matrice de raccordement. Sa taille est  $(q \times p)$ . Sa forme rectangulaire est l'inverse de la matrice dynamique. Dans ce travail, elle s'écrit :  $D_R(9 \times 6)$ .

### Remarque

- La matrice de raccordement peut être subdivisée en plusieurs blocs (sous matrices carrées). Par exemple, la dimension de la sous-matrice identité est relative au nombre de sites irréductibles  $\times 3$  ddl.
- La matrice de raccordement  $D_R$  est une matrice rectangulaire, avec une taille inverse de la matrice dynamique du système perturbé  $D_d$ .

### IV.4. Etats localisés de vibration du revêtement

Le produit des matrices dynamique et de raccordement donne une autre matrice de forme carrée qu'on note S. on écrit :

$$[D_d(p \times q)].[D_R(q \times p)] \cdot \begin{bmatrix} |irr\rangle \\ |T\rangle \\ |R\rangle \end{bmatrix} = [S(p \times p)] \cdot \begin{bmatrix} |irr\rangle \\ |T\rangle \\ |R\rangle \end{bmatrix} = 0 \quad (20)$$

Les états localisés d'énergie de vibration de la structure en présence du dépôt atomique B en surface sont déterminés à partir de la relation de compatibilité

$$\det[S(r, r_{1d}, r_{2d}, r_{1b}, r_{2b}, e^{i\phi_x}, e^{i\phi_y})] = 0 \quad (21)$$

Cette relation permet de déterminer plusieurs grandeurs physiques intéressantes, telles que les états énergétiques localisés de vibration au niveau de la surface ; les densités spectrales et les densités d'états phononiques associées aux différents modes de vibration, la chaleur spécifique, etc.

## V. Résultats et discussion

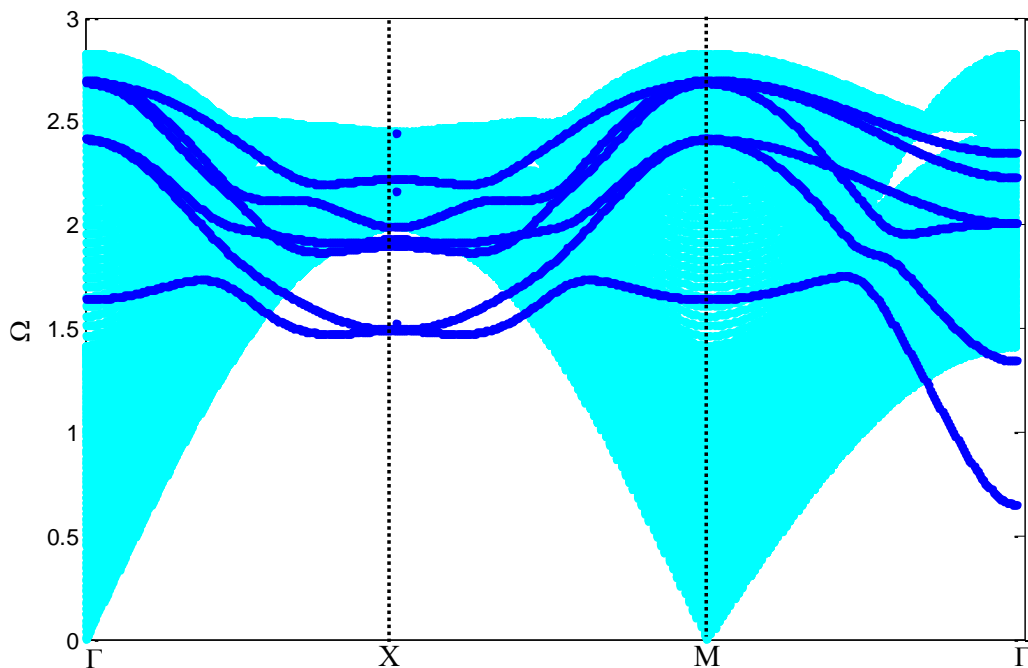
### V.1. Résultats obtenus

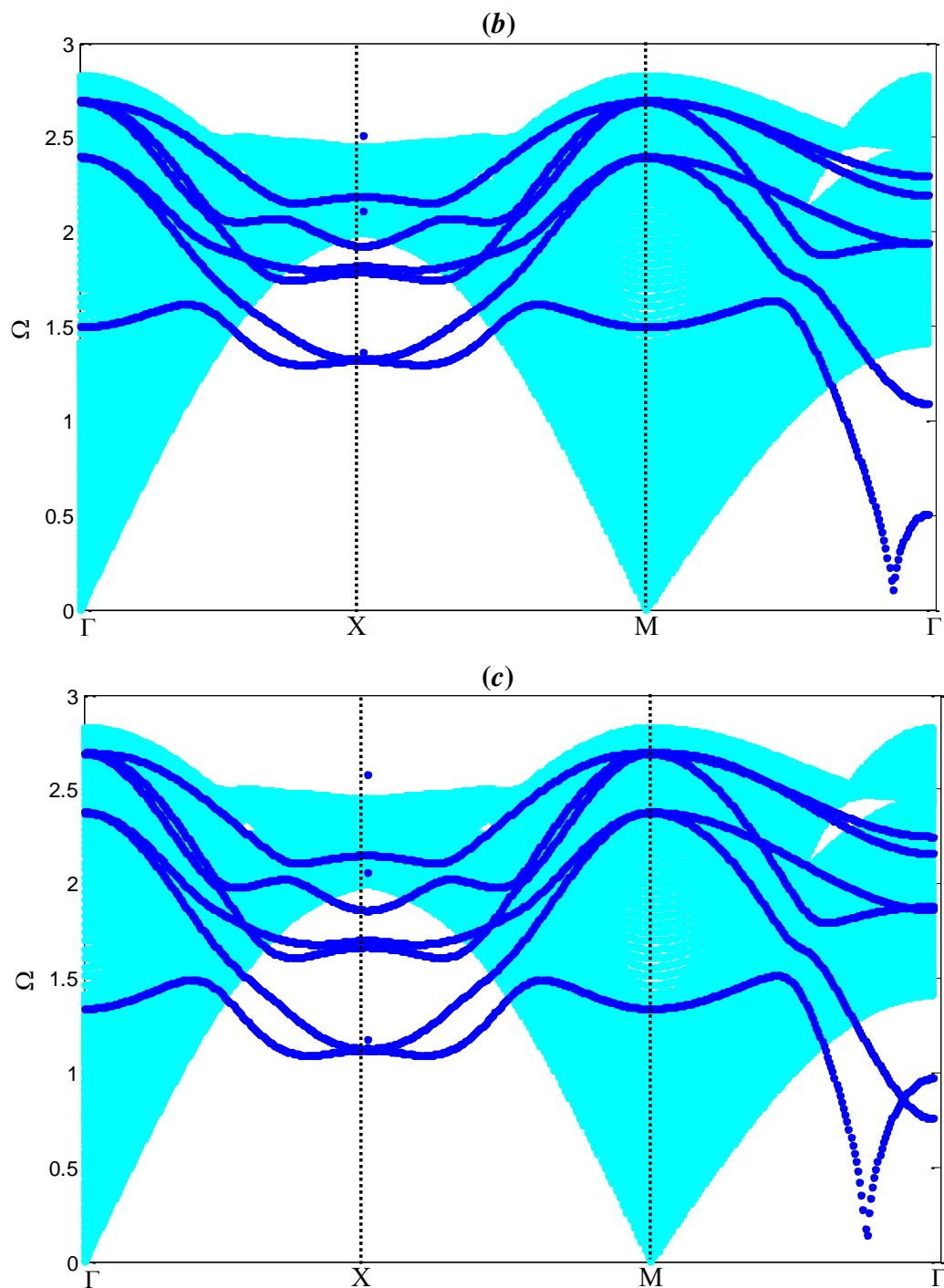
L'effet de l'inertie est étudié par la variation de la masse  $m_B$  par rapport à  $m_A$  (définie par le rapport  $m = m_B/m_A$ ). Nous avons examiné les trois possibilités :  $m_B < m_A$ ,  $m_B \approx m_A$  et  $m_B > m_A$ .

Précisément, nous avons simulé le cas où il y a une différence de masse d'environ 20%.

De plus, nous avons aussi relevé l'impact de l'environnement élastique par rapport aux interactions du système parfait. Explicitement, nous avons pris en considération les trois probabilités au niveau de la zone perturbée (contraintes inférieures, comparables, supérieures) par rapport aux constantes de force du CS parfait.

(a)



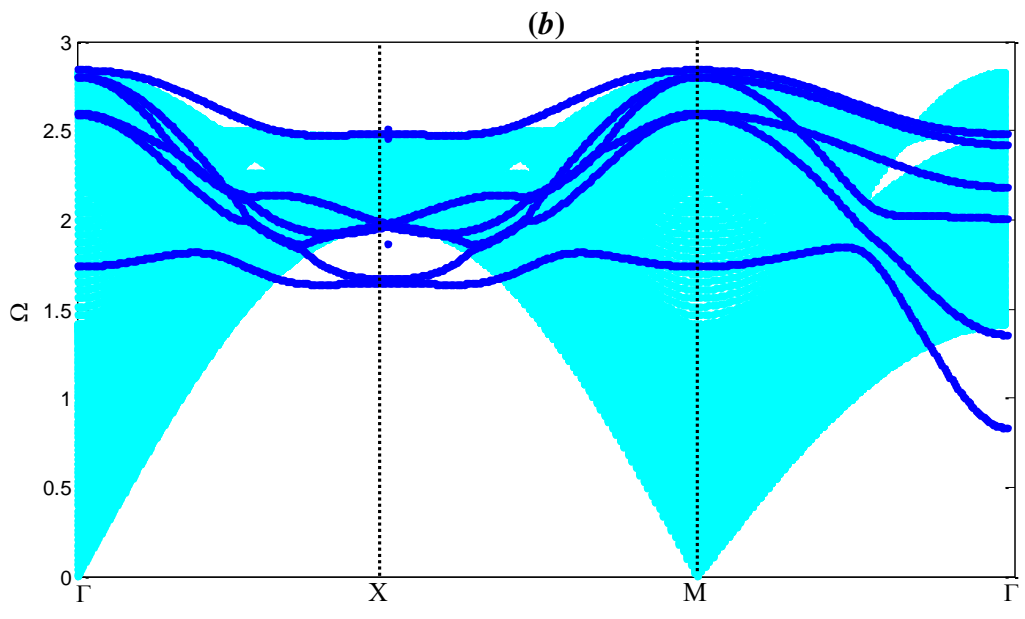
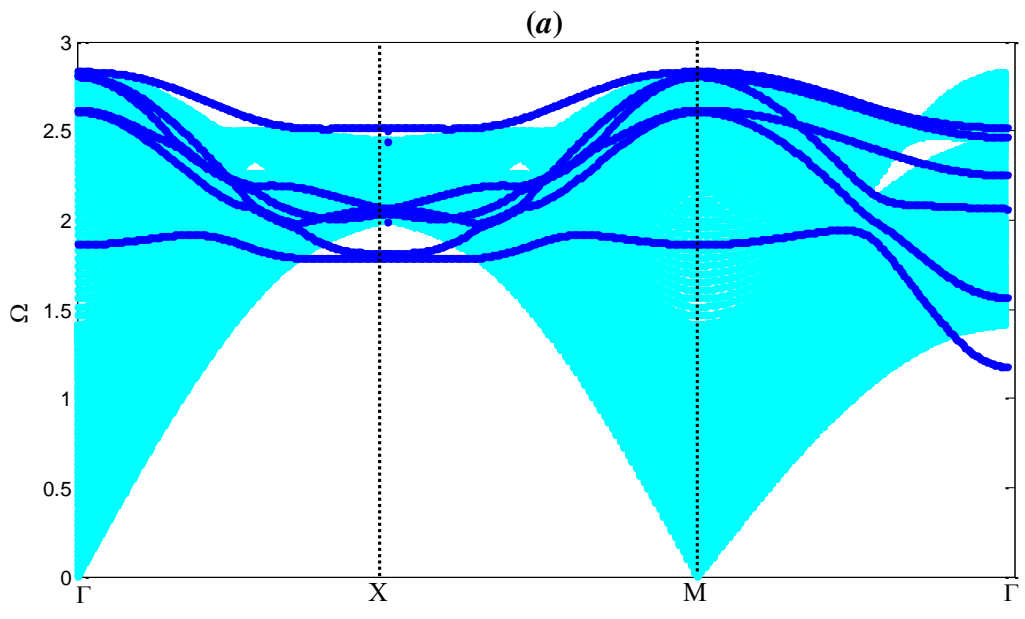


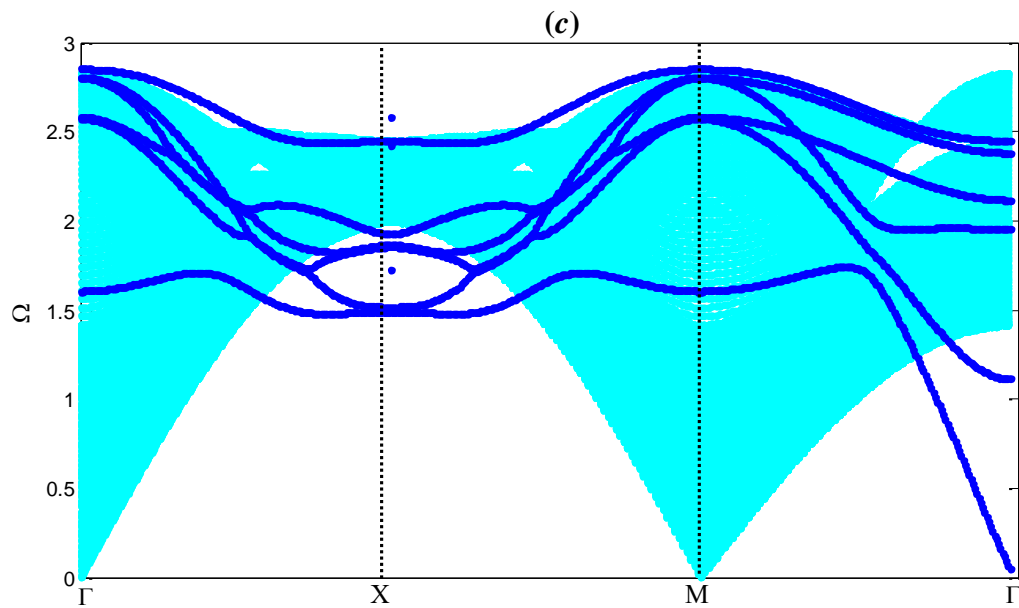
**Figure 8 :** Les états localisés de la couche de revêtement et la bande passante des phonons du système CS parfait, dans le cas d'une masse légère (rapport des masses :  $m = 0.8$ ), en fonction de l'environnement élastiques,

(a) adoucissement des constantes dans la zone perturbée,

(b) homogénéité des interactions,

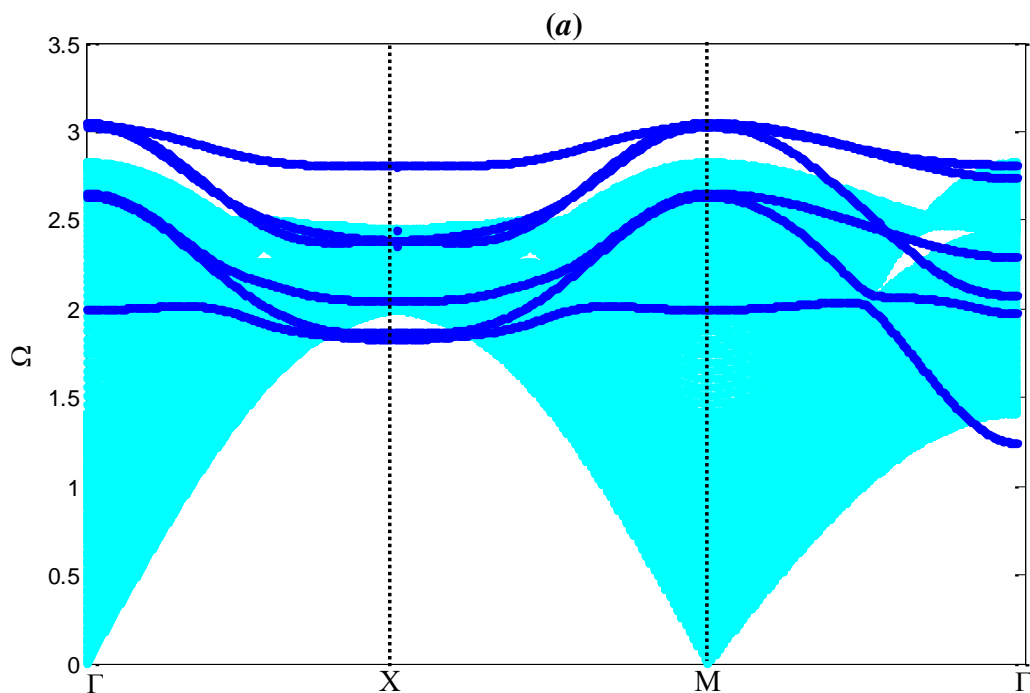
(c) durcissement des constantes de force.

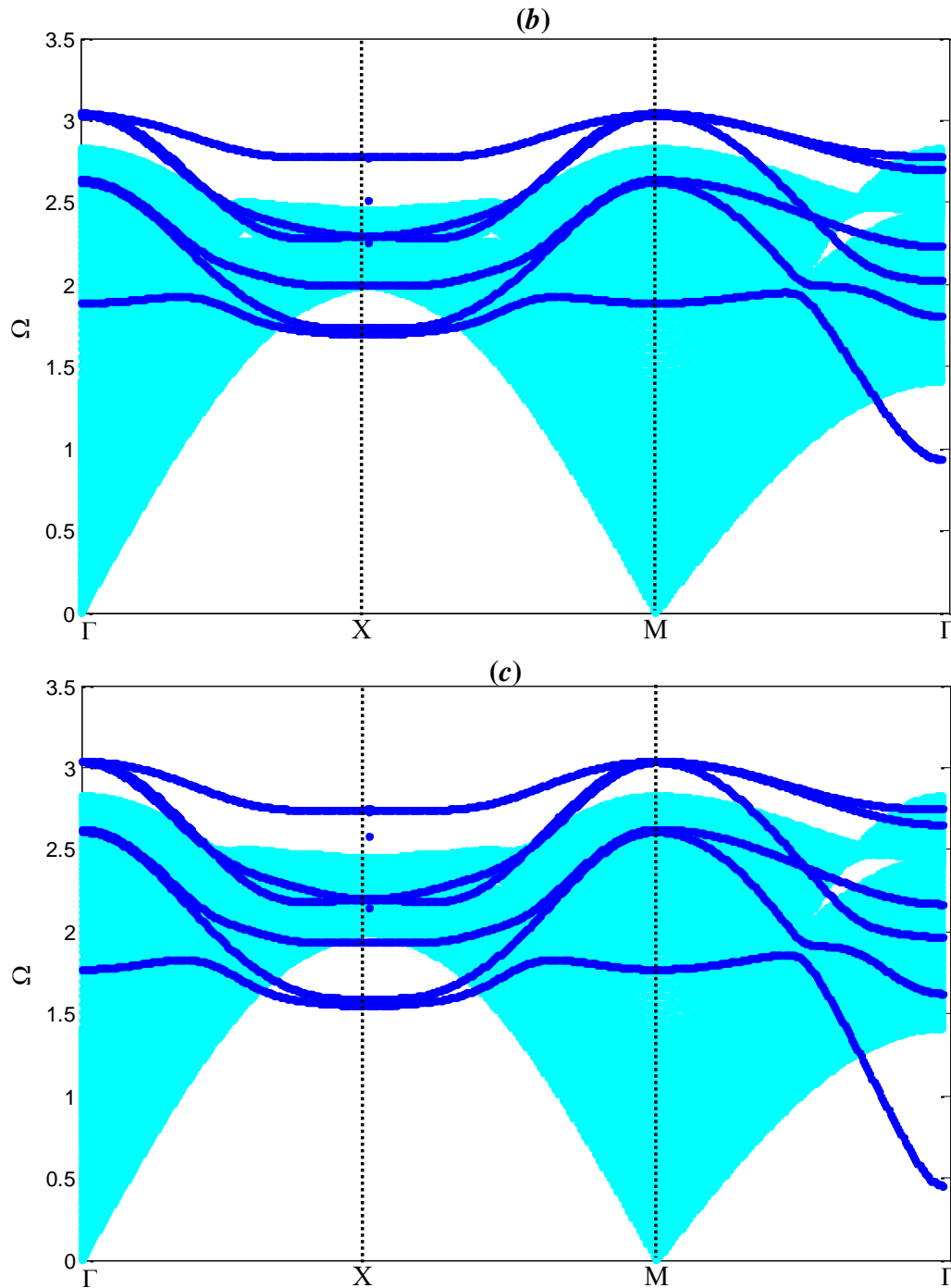




**Figure 9** : Les états localisés de la couche de revêtement et la bande passante des phonons du système CS parfait, dans le cas de masses comparables (rapport des masses :  $m = 1.0$ ), en fonction de l'environnement élastiques,

- (a) adoucissement des constantes dans la zone perturbée,
- (b) homogénéité des interactions,
- (c) durcissement des constantes de force.





**Figure 10** : Les états localisés de la couche de revêtement et la bande passante des phonons du système CS parfait, dans le cas d'une masse lourde (rapport des masses :  $m = 1.2$ ), et en fonction de l'environnement élastiques,

(a) adoucissement des constantes dans la zone perturbée,

(b) homogénéité des interactions,

(c) durcissement des constantes de force.

### V.2. Discussion des résultats

Pour l'étude de la localisation des phonons, nous avons considéré un système cubique avec une brisure de symétrie (semi-infini), avec un revêtement par un autre type d'atome B.

L'existence de la surface et le dépôt atomique génèrent des états localisés. Ces états se manifestent sous forme de branches en dehors du continuum (représentés en bleu sur les figures 8, 9 et 10).

Nous rappelons que les constantes de couplage dans la structure CS parfaite sont notées  $k_1$  et  $k_2$ , respectivement, entre les premiers et les seconds voisins. Dans la structure semi-infinie avec le revêtement (dépôt), les constantes de force sont notées  $k_{1BB}$  et  $k_{2BB}$ . Entre les plans de la surface et la zone parfaite, les interactions sont repérées par la constante  $k_{1d}$  et  $k_{2d}$ .

Dans notre travail de simulation, nous examinons, principalement, trois cas de défauts de masse :  $m_B < m_A$ ,  $m_B = m_A$  et  $m_B > m_A$ .

Pour chaque cas de masse, nous prendrons en considération trois possibilités élastiques :

- Adoucissement des constantes de force dans la zone perturbée  $k_{AB} < k_A$
- Homogénéité des interactions  $k_{AB} = k_A$
- Durcissement des constantes de force  $k_{AB} > k_A$

Les valeurs prises pour les simulations sont de l'ordre de 20%. Les résultats sont présentés pour une direction fixe, correspondant à l'angle d'incidence  $\varphi_x = \varphi_y = 0$ .

Pour ces différentes valeurs de masses et des forces élastiques, nous discutons l'évolution des spectres des états localisés des phonons induits par la surface en présence du revêtement.

Les états des phonons localisés sont représentés sur les figures (8-a ; b ; c), (9- a ; b ; c) et (10-a ; b ; c) pour la structure cristalline CS semi-infinie avec un revêtement. Les courbes sont tracées le long des chemins de haute symétrie  $\Gamma X$ ,  $XM$ ,  $M\Gamma$ .

Dans les différents cas, les courbes sont schématisées pour les mêmes rapports de masses cités précédemment. Et chacune de ces situations est illustrée, aussi, pour un environnement élastique doux, homogène et dur.

Sur la figure 8, une forte présence d'états localisés a été constatée quand  $m_B < m_A$  pour les deux structures, où l'on observe des branches de phonons dans les gaps supérieurs des bandes passantes des phonons des régions parfaites représentées en bleu, c'est-à-dire, pour les fréquences supérieures aux intervalles de fréquences de propagation. Pour la structure CS, on remarque leur présence même pour les basses fréquences, où l'on distingue quelques états au centre de la bande passante et deux branches distinctes dans le gap inférieur. Ces états

## Chapitre 2 Energies liées au revêtement de la surface dans un réseau CS semi-infini

subsistent pour les deux autres types de masses, tandis que ceux du gap supérieur disparaissent. Pour le cas de la masse lourde, par conséquent, on conclut que l'alourdissement des atomes de type  $B$  induit l'apparition de nouveaux états visibles dans les gaps inférieurs. Ces états sont majoritairement confondus pour l'environnement élastique doux et homogène et dur pour les basses fréquences, et légèrement plus élevés dans le cas du durcissement pour les hautes fréquences.

Notons qu'il n'existe pas d'états localisés pour des masses et des constantes élastiques homogènes. En dehors de ce cas, suivant la direction  $M\Gamma$ , nous observons deux branches dans le gap et deux branches à très basse énergie dans le cas de masses (Figure 9).

Dans le cas de l'adoucissement, deux branches d'états localisés sont au dessous de la bande de volume et une branche au dessus de la bande de volume suivant les directions  $\Gamma X$  et  $\Gamma M$ . Suivant la direction  $M\Gamma$ , on a une branche dans le gap et une autre au dessous de la bande de volume. Quand la constante de force augmente les énergies de ces branches d'états localisés diminue et le nombre de branches suivant les deux premières directions reste les mêmes avec des énergies moins importantes. On note aussi l'apparition de deux branches dans le gap et deux autres au dessous de la bande de volume suivant la direction  $M\Gamma$ .

Pour les masses lourdes  $m > 1$ , (Fig.10.a), le long des deux directions  $\Gamma M$  et  $MX$ , pour le cas de l'adoucissement des contraintes, on note quatre branches d'états localisés à l'intérieure de la bande interdite qui se trouvent au dessous de la bande de volume. Par contre, suivant la direction  $M\Gamma$ , nous observons sur la figure 8, deux branches au dessous de la bande de volume et trois branches dans le gap. Aux fréquences médianes, ces branches des états localisés deviennent moins énergétiques et descendent au dessous de la bande de volume quand la constante de couplage  $k$  diminue pour s'éclater en cinq branches suivant les direction  $\Gamma X$  et  $XM$  dont leurs énergies diminuent en passant de l'homogénéité au durcissement des contraintes. Dans la troisième direction, le nombre de branches ne change pas par rapport au premier cas, mais les branches se déplacent vers les basses énergies.

Suivant les directions  $\Gamma M$  et  $MX$ , nous observons deux états dégénérés au dessous de la bande de volume et un autre état suivant la direction  $X\Gamma$ . Ce dernier se déplace aussi vers les basses énergies quand  $k$  augmente. Nous observons aussi la présence de deux états dans le gap.

L'ensemble des états localisés sont dus aux interactions entre les modes de vibration du système parfait et les modes évanescents générés par la brisure de symétrie (surface) et les atomes du revêtement placés en dépôt à la surface.

### Conclusion générale

La surface d'un matériau est le lieu géométrique où de nombreuses interactions avec son environnement sont très intéressantes. Par conséquent, les différentes propriétés physico-chimiques des surfaces jouent un rôle important vis-à-vis des performances globales des matériaux, tant d'un point de vue de l'adhésion, que de la corrosion, de l'usure, etc.

Les revêtements et le traitement de surface permettent d'accroître de manière considérable les propriétés d'un matériau donné, que cela concerne ses aspects esthétiques ou techniques.

Les traitements des surfaces couvrent des domaines vastes et variés. On désigne par le traitement de surface toute opération qui, par une modification structurale ou par l'apport d'un matériau à la surface d'un produit, en modifie ses caractéristiques et propriétés.

Dans ce présent travail, nous avons réalisé une étude sur la dynamique des surfaces atomiques en présence d'un revêtement par application de la technique de raccordement.

La détermination de la matrice dynamique des systèmes atomiques, obtenue par le regroupement des équations du mouvement, permet d'accéder finement à plusieurs propriétés qui caractérisent les assemblages atomiques, en présence des inhomogénéités.

La méthode de raccordement est un outil analytique capable de transformer le système matriciel rectangulaire en une matrice carrée. Le déterminant de cette dernière permet de calculer les modes vibrationnels localisés générés par la surface elle-même ainsi que le dépôt atomique placé au-dessus.

Aujourd'hui, les expériences virtuelles (simulations) orientent et guident bien les chercheurs et les expérimentateurs pour faire des choix adaptés à chaque usage, lors de la fabrication des dispositifs et structures atomiques. Le revêtement peut être incorporé afin de réduire les amplitudes de vibration et amortir des effets non désirés. Par conséquent, la sélection des masses à revêtir est un atout pour contrôler les caractéristiques des matériaux (propriétés améliorées). Ces types de matériaux sont multifonctionnels, avec un cycle de vie plus long, moins coûteux en énergie, plus légers et plus fiables. Souvent, les revêtements sont employés pour enrober certains capteurs qui sont très sensibles.

Les résultats obtenus pour les spectres de vibration ont montré que la présence de l'inhomogénéité atomique (la surface et le revêtement) impactent considérablement les propriétés vibrationnelles des systèmes CS semi-infinis.

Les inhomogénéités créent des états énergétiques supplémentaires qui restent localisés dans leurs voisinages, qui ne sont pas présents pour le CS idéal. Le nombre de branches qui apparaissent ainsi que leurs natures dépendent fortement des masses des atomes du revêtement et des constantes élastiques qui règnent au niveau de la zone de surface. Notre

étude montre que ces états deviennent plus énergétiques quand la masse des atomes de la surface augmente et moins énergétique que leurs constantes de force augmentent.

Ce travail ouvre plusieurs perspectives. Les plus importantes sont :

- Etude de l'influence de l'épaisseur du revêtement sur les états localisés de différents matériaux à différentes structures.
- Influence de la chaleur sur le comportement des phonons de surface et surtout sur l'adhérence du revêtement.
- Etude d'autres propriétés de ces types de matériaux telles que les densités d'états et les densités spectrales.

## Références bibliographiques

- [1] F. Cherkaoui, Thèse de Doctorat en Physique, Bordeaux 1, France (1985).
- [2] Z. Charifi, H. Baaziz, S. Ugur and G. Ugur, *Indian J. Phys.* 97, 413 (2023).
- [3] Y. Liu, S. Yang, F. Sui, R. Qi, S. Dong, P. Yang and F. Yue, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 25, 3745 (2023).
- [4] P. Dean, *Rev. Mod. Phys.* 44, 127 (1972).
- [5] S. Mohammadi, Thèse de Doctorat, Lyon – INSA, France (2008).
- [6] A. Agbossou, C. Richard, D. Guyomar, and Y. Vigier, *Mat. Tech.* 90, 77 (2002).
- [7] P. S. P. Rittmeyer, V. J. Bukas and K. Reuter, *Advances in Physics: X*, 3, 1 (2018).
- [8] M. V. Gustafsson, T. Aref, A. F. Kockum, M.K. Ekstrom, G. Johansson and P. Delsing, *Science* 346, 207 (2014).
- [9] A. Guichardet, On rotation and vibration motions of molecules, *Annales de l'I. H. P., Section A*, tome 40, N°3, 329-342 (1984).
- [10] B. K. Khudhair, A. M. Saleh and A. L. Ekaid, *Engin. Tech. J.* 41, 1 (2023).
- [11] M. Born and K. Huang, *Dynamical theory of cristal lattices*, Oxford University Press (1954).
- [12] V. Baronne, *J. Chem. Phys.* 120, 3059 (2004).
- [13] D. Aflé, *Comput. Phys. Comm.* 180, 2622 (2009).
- [14] J. Ricaud, Thèse de Doctorat, Université Cergy Pontoise, France (2017).
- [15] A. Gruneisen, *Annalen der Phys.* 414, 533 (1933).
- [16] J. Miao, H. Yao, J. Wang, Y. Lu, T. Wang, T. Li, *J. Alloy Comp.* 894, 162380 (2022).
- [17] C. Tan, C. Zou and C. Chen, *Macromolecules* 56, 1910 (2022).
- [18] A. Belayadi, B. Bourahla and F. Mekideche-Chafa, *Acta Phys. Polonica A* 132, 1314 (2017).
- [19] S. Smail and B. Bourahla, *Inter. J. Mod. Phys. B* 36, 2250012 (2022).
- [20] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley & Sons, (2009).
- [21] R. Ianculescu and E. Pollak, *Phys. Rev. A* 103, 042215 (2021).
- [22] B. Bourahla, O. Rafil, R. Tigrine and A. Khater, *J. Phys. Condensed Matter* 18, 8683 (2006).
- [23] G. Belkacemi, B. Bourahla and A. Khater, *Inter. J. Mod. Phys. B* 28, 1450072 (2014)
- [24] A. Belayadi and B. Bourahla, *Computational Condensed Matter* 24, e00493 (2020).
- [25] B. Bourahla, PhD-thesis, M. Mammeri University, Tizi-Ouzou, Algeria (2007).
- [26] P. F. Zou and R. F. W. Bader, *Acta Cryst.* (1994). A50, 714 (1994).
- [27] J.M. Zuo, *Ultramicroscopy* 52, 459 (1993).
- [28] M. Pitteri and G. Zanzotto, *Acta Cryst. A* 52, 830 (1996).
- [29] G. Belkacemi, Thèse Doctorant, Université M. Mammeri de Tizi-Ouzou (2015).
- [30] C. Kettel, *Physique de l'état solide*, Dunod Eds. (1998).
- [31] W. Setyawan and S. Curtarolo, arXiv:1004.2974v1 [cond-mat.mtrl-sci], 5, (2010).
- [32] J. Behari, B. Tripathi, *J. Phys.* 3, 659 (1962).
- [33] J. Szeftel, F. Mila, A. Khater, *Surf. Sci.* 216, 125 (1989).
- [34] J. Szeftel and A. Khater, *Phys. Rev. C: Solide State Phys.* 20, 4725 (1987).
- [35] R.W. Siegle, *Nanostructure Mater* 3, 1 (1993).
- [36] J.-M. Souriau, *Mécanique des états condensés de la matière*, Fédération de Mécanique de Grenoble, Premier Séminaire International, 19-21 Mai 1992.
- [37] C. Jochim and J.K Gim Zewski, *Nanotechnology: An over-review*, word scientific publishing. Co. (1999).
- [38] T. E. Feuchtwang, *Phys. Rev.* 155, 715 (1967).
- [39] A. Khater. O. Rafil, Y. Labey and Y. Pennec, *Solide State Com.* 87, 53 (1993).
- [40] A. Virlovvet, H. Grimech, A. Khater, Y. Pennec and K. Maschke, *J. Phys: Condens. Matter* 8, 7589 (1996).

## Résumé

Dans tout cristal, la surface représente le lieu géométrique où s'effectue le contact avec son environnement (lieu de : catalyse, réactions chimiques, échange de chaleur, etc.).

Du fait de la réduction de la coordination et du changement de la nature des sites, une réorganisation et un nouvel agencement des atomes sont observés. Les différentes configurations obtenues sont différentes de celles des sites massifs, elles peuvent influencer radicalement les propriétés de la dynamique du réseau dans les cristaux semi-infinis.

Dans ce présent travail, nous nous intéressons aux propriétés dynamiques des sites atomiques fournissant un revêtement à la surface d'un réseau cubique simple.

L'impact se manifeste par l'apparition de modes de vibration supplémentaires, dans les spectres dynamique du réseau tridimensionnel parfait. Ces spectres dépendent fortement du degré de la relaxation et de la reconstruction au niveau de la zone dite de surface et de la position des sites déposés. Les énergies générées par le mouvement des atomes, en surface, qui sont de nature différentes de ceux du volume sont déterminées et discutées.

**Mots clés :** Propriétés dynamiques, Revêtement de surface, Etats localisés

## Abstract

In all crystals, the surface represents the geometric locus where contact is made with its environment (place of: catalysis, chemical reactions, heat exchange, etc.).

Due to the reduction of the coordination and the change of the nature of the sites, a reorganization and a new arrangement of the atoms are observed.

The different configurations obtained are different from those of the bulk sites; they can radically influence the properties of the lattice dynamics in semi-infinite crystals.

In this present work, we are interested in the dynamic properties of the atomic sites providing a coating on the surface of a simple cubic lattice.

The impact is manifested by the appearance of additional modes of vibration, in the dynamic spectra of the perfect three-dimensional network. These spectra strongly depend on the degree of relaxation and reconstruction at the level of the so-called surface zone and on the position of the deposited sites. The energies generated by the motion of atom sites, in the surface zone, which are of a different nature from those of the bulk, are determined and discussed.

**Keywords:** Dynamical Properties, Surface coating, Localized states