



Habilitation à diriger des recherches

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le 16/07/2014 par :

NICOLAS COMBE

**Théorie et modélisation de quelques problèmes fondamentaux
à l'échelle du nanomètre**

JURY

FABRIZIO CLERI	Professeur d'Université	Président du Jury
PABLO JENSEN	Directeur de Recherche	Examineur
PIERRE LABASTIE	Professeur d'Université	Examineur
JOSEPH MORILLO	Professeur d'Université	Examineur
PIERRE MÜLLER	Professeur d'Université	Rapporteur
BERNARD PERRIN	Directeur de recherche	Rapporteur
VINCENT REPAIN	Professeur d'Université	Rapporteur

École doctorale et spécialité :

SDM : Physique - COR 02

Unité de Recherche :

Centre d'élaboration des matériaux et d'études structurales

Directeur de Thèse :

Joseph Morillo

Rapporteurs :

Pierre Müller , Bernard Perrin et Vincent Repain

TABLE DES MATIÈRES

<i>I. Curriculum Vitae</i>	5
<i>II. Introduction</i>	13
<i>III. Activités d'enseignement</i>	19
III.A Services d'enseignement	19
III.B Responsabilités d'enseignement	20
III.C Autres activités relatives à l'enseignement	21
<i>IV. Activités de recherche</i>	23
IV.A Croissance et auto-organisation	24
IV.A.1 Premier stade de la croissance épitaxiale	24
IV.A.2 Stabilité morphologique des nanostructures	24
IV.A.3 Auto-organisation	27
IV.A.4 Publications jointes	36
IV.B Phonons dans des nanostructures	52
IV.B.1 Couplage électron-phonon	53
IV.B.2 Modes optiques de surface : effet d'environnement	54
IV.B.3 Validité de l'élasticité linéaire aux petites échelles	55
IV.B.4 Phonons dans des nanostructures périodiques	60
IV.B.5 Publications jointes	62
IV.C Mobilité des joints de grains	83
IV.C.1 Problématique physique	83
IV.C.2 Description du mécanisme de couplage	84
IV.C.3 Etat de l'art	85
IV.C.4 Travail effectué	86
IV.C.5 Publications jointes	91
<i>V. Projet de recherche</i>	97
V.A Auto-organisation induite par une onde acoustique	98
V.B Plasticité par mouvements de joints de grains	101
V.B.1 Nucléation homogène de disconnexions	101
V.B.2 Nucléation hétérogène de disconnection	103

V.C Nanoparticules Fe/Au	105
V.D Phonons dans des nanostructures périodiques	106
V.E Thématiques intéressantes à plus long terme	106
<i>Bibliographie Personnelle</i>	109
<i>Bibliographie</i>	113

I CURRICULUM VITAE

Nicolas COMBE

Maître de Conférences Classe Normale

Section CNU : 28

Date de naissance : 1 Mai 1973

Nationalité : Française

Etablissement d'exercice :

Université Paul Sabatier Toulouse 3

118 route de Narbonne 31062 TOULOUSE CEDEX 9

Laboratoire de rattachement :

Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales

29, rue Jeanne Marvig, BP 94347,

31055 Toulouse Cedex 4 , France

combe@cemes.fr

Tel : 33 (0) 562.25.79.98

Fax : 33 (0) 562.25.79.99

site web : [http ://nicolas.combe.free.fr](http://nicolas.combe.free.fr)

Scolarité et carrière :

1994-1999 : Ecole Normale Supérieure de Paris
1996 : Agrégation de Sciences Physiques option Physique
1997 : DEA Physique statistique et phénomènes non-linéaires Univ. Lyon
1999 : Service militaire :
Enseignant à l'Ecole du Service de Santé des Armées de Bron
1997-2001 : Doctorat (Dir. P. Jensen). Université Claude Bernard Lyon 1
2001-2003 : Postdoctorat (dir. D. Frenkel). AMOLF, Amsterdam, Pays-Bas
depuis 2003 : Maître de conférences Université Paul Sabatier Toulouse
2003-2006 : Laboratoire de Physique des Solides de Toulouse.
depuis 2006 : CEMES-CNRS Toulouse

Publications dans des revues avec comité de lecture : hf=12

Les articles affublés des signes † et § ont respectivement été sélectionnés par le Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology et ont fait la couverture du journal dans lequel ils ont paru. Dans les chapitres suivants, les appels à cette bibliographie se fera par des annotations [Mi] et sera distincte des appels à la bibliographie générale.

- M 35 Vibrational and electronic excitations in gold nanocrystals
M. Bayle, N. Combe, N.M. Sangeetha, G. Viau, and R. Carles, accepted to Nanoscale (2014)
- M 34 The role of disconnections in deformation-coupled grain boundary migration
A. Rajabzadeh, F. Momprou, N. Combe, M. Legros, S. Lartigue-Korinek, and D.A. Molodov, accepted to Acta Mat. (2014)
- M 33 *Experimental investigation of the vibrational density of states and electronic excitations in metallic nanocrystals*
M. Bayle, P. Benzo, N. Combe, C. Gatel, C. Bonafos, G. Benassayag and R. Carles, Phys. Rev. B, 89, 19540 (2014)
- M 32 Screw dislocation in hcp Ti : DFT dislocation excess energies and metastable core structures
N. Tarrat, M. Benoit, D. Caillard, L. Ventelon ; N. Combe, and J. Morillo, 22, 055016, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering (2014)
- M 31 *Analyse vidéo et Mécanique du solide* §
N. Combe, Bulletin de l'Union des Physiciens 957, 925 (2013)
- M 30 *Elementary mechanisms of shear-coupled grain boundary migration*
A. Rajabzadeh , F. Momprou, M. Legros and N. Combe, Phys. Rev. Lett. 110, 265507 (2013)
- M 29 *Evidence of grain boundary dislocation step motion associated to shear-coupled grain boundary migration*
A. Rajabzadeh , M. Legros , N. Combe, F. Momprou and A. Molodov, Philosophical Magazine 93, 1299 (2013)
- M 28 *From the inverted pendulum to periodic interface modes*
N. Combe, Eurphys. B 86, 25 (2013)
- M 27 *Structural and electronic properties of the Au(001)/Fe(001) interface from density functional theory calculations*
M. Benoit, C. Langlois, N. Combe, H. Tang and M.-J. Casanove Phys. Rev. B 86, 075460 (2012)

- M 26 *Number of observable features in the acoustic-Raman spectra of nanocrystals*[†]
L. Saviot, N. Combe and A. Mlayah, Phys. Rev. B 85, 075405 (2012)
- M 25 *Unidimensional model of the adatom diffusion on a substrate submitted to a standing acoustic wave II. Solutions of the ad-atom motion equation.*
C. Taillan, N. Combe and J. Morillo, Phys. Rev. B 85, 155421 (2012)
- M 24 *Unidimensional model of the adatom diffusion on a substrate submitted to a standing acoustic wave I. Derivation of the ad-atom motion equation*
N. Combe, C. Taillan and J. Morillo, Phys. Rev. B 85, 155420 (2012)
- M 23 *Nano self-organization using standing surface acoustic waves* [†]
C. Taillan, N. Combe and J. Morillo Phys. Rev. Lett. 106, 076102 (2011)
- M 22 *Achievement of InSb Quantum Dots on InP(100) Substrates*
W. Lu and T. Rohel and N. Bertru and H Folliot and C. Paranthoen and J. M. Jancu and A. Letoublon and A. Le Corre and C. Gatel and A. Ponchet and N. Combe and J. M. Ulloa and P. Koenraad, Jap. J. Appl. Phys. 49, 060210 (2010)
- M 21 *Ge-Si chemical contrast in spherical-aberration-corrected HRTEM images Visualising alloy fluctuations*
M.J. Casanove, N. Combe, F. Houdelier and M.J. Hytch, EuroPhys. Lett. 91, 36001 (2010)
- M 20 *Acoustic modes in metallic nanoparticles : atomistic versus elasticity modeling*[†]
N. Combe and L. Saviot, Phys Rev B 80, 035411 (2009)
- M 19 *Raman scattering by acoustic phonons in wurtzite ZnO prismatic nanoparticles*
P.-M. Chassaing, F. Demangeot, N. Combe, L. Saint-Macary, M.L. Kahn and B. Chaudret, Phys. Rev B., 79,155314 (2009)
- M 18 *Surface loving and avoiding modes*[§]
N. Combe, J.R. Huntzinger and J. Morillo, Europhys. B 68, 47 (2009)
- M 17 *Surface effects in Zinc Oxyde nanoparticles*
N. Combe, P.-M. Chassaing, F. Demangeot, Phys. Rev. B 79, 045408(2009)
- M 16 *Propagation d'ondes dans un milieu periodique et oscillateur parametrique*
N. Combe, J. Morillo et J.R. Huntzinger, Bulletin de l'Union des Physiciens 908, 133-144 (2008)
- M 15 *Surface optical phonons as a probe of organic ligands on ZnO nanoparticles : An investigation using a dielectric continuum model and Raman spectrometry*[†]
P.-M. Chassaing, F. Demangeot, V. Paillard, A. Zwick, N. Combe, C. Pagès, M. L. Kahn, A. Maisonnat, and B. Chaudret, Phys. Rev. B 77,153306 (2008)

- M 14 *Surface optical phonons in cylindrical ZnO nanoparticles : dielectric effect of outer medium*
P.-M. Chassaing, F. Demangeot, V. Paillard, A. Zwick, N. Combe, C. Pagès, M. L. Kahn, A. Maisonnat, and B. Chaudret Journal of Physics : Conf. Series 92, 01216 (2007)
- M 13 *Raman study of E2 and surface phonon in zinc oxide nanoparticles surrounded by organic molecules†*
P.-M. Chassaing, F. Demangeot, V. Paillard, A. Zwick, N. Combe, C. Pagès, M. L. Kahn, A. Maisonnat, and B. Chaudret Appl. Phys. Lett. 91, 053108 (2007)
- M 12 *Vibrations of quantum dots and light scattering properties : Atomistic versus continuous models†*
N. Combe and J. R. Huntzinger and A. Mlayah, Phys. Rev. B 76, 205425 (2007)
- M 11 *Simple off-lattice model to study folding and aggregation of peptides*
N. Combe et D. Frenkel, Mol. Phys 105, 375 (2007)
- M 10 *Electron-acoustic phonon interaction and resonant Raman scattering in Ge quantum dots : Matrix and quantum confinement effects†*
J. R. Huntzinger, A. Mlayah, V. Paillard, A. Wellner, N. Combe et C. Bonafos, Phys. Rev. B 74, 115308 (2006)
- M 9 *Phase behavior of lattice protein model*
N. Combe, et D. Frenkel, J. Chem. Phys. 118, 9015 (2003)
- M 8 *Dynamic pruned-enriched Rosenbluth method*
N. Combe, T. J. H. Vlugt, P. R. ten Wolde et D. Frenkel, Mol. Phys. 101, 1675-1682 (2003)
- M 7 *Understanding the growth of nanocluster films*
P. Jensen et N. Combe, Comput. Mat. Science 24, 78-87 (2002)
- M 6 *Stable unidimensional arrays of coherent strained islands*
N.Combe, P.Jensen and J-L.Barrat, Surface Science 490,351 (2001)
- M 5 *Low-temperature shape relaxation of two-dimensional islands by edge diffusion*
N.Combe and H.Larralde, Phys. Rev. B 62, 16074 (2000)
- M 4 *Changing shapes in nanoworld†*
N.Combe, P.Jensen, and A.Pimpinelli, Phys. Rev. Lett 85, 110 (2000)
- M 3 *Diffusion of gold nanoclusters on graphite†*
L. J. Lewis, P. Jensen, N. Combe, J-L. Barrat, Phys. Rev. B 61, 16084 (2000)

- M 2 *Kinetics of shape equilibration for two dimensional islands*
P.Jensen, N.Combe, H.Larralde, J.L.Barrat, C.Misbah, and A.Pimpinelli, Euro. Phys. J. B 11, 497-504 (1999)
- M 1 *Changing thin film growth by modulating the incident flux*
N.Combe and P.Jensen, Phys. Rev. B 57, 15553 (1998)

Chapitres d'ouvrages :

- B 4 *Vibration properties of nanoparticles*
N. Combe. dans "Mechanics of nano-objects", Presses Mines ParisTech (2011)
- B 3 *Simulation à l'échelle atomique d'interfaces dans des systemes de basse dimensionnalité*
J. Morillo, R. Besson, N. Combe, S. Dennler, G. Geneste, H. Tang, Editeur Ecole Polytechnique Palaiseau (2006)
- B 2 *Growth and properties of nanostructured films*
Pablo Jensen, Laurent Bardotti, Nicolas Combe, Véronique Dupuis, Patrice Mélinon, Brigitte Prével, Juliette Tuillon-Combes and Alain Perez in "Encyclopedia of Nanotechnology" (2003)
- B 1 *Growth and properties of nanostructured films prepared by cluster deposition*
Pablo Jensen, Laurent Bardotti, Nicolas Combe, Véronique Dupuis, Patrice Mélinon, Brigitte Prével, Juliette Tuillon-Combes et Alain Perez dans "Nanoclusters and Nanocrystals" , un volume d'une série de livre intitulée "Advances in Nanophase Materials and Nanotechnology" (2002) 61.

Activités de Referee :

Referee pour les revues Physical Review B, Physical Review E, Physical Review Letters, Nanoscale, Acta Physica Polonica A.

Tâches administratives :

- Membre du Conseil du département de physique de l'UFR PCA 2004-2005
- Membre du Conseil pédagogique de l'UFR PCA 2004-2005
- Membre élu suppléant de la Commission 28 de spécialiste de l'UPS 2004-2008
- Membre élu du Conseil de laboratoire CEMES 2005-2009

- Membre nommé suppléant du conseil exécutif du laboratoire d'excellence NEXT 2011-...
- Membre élu du Conseil de laboratoire et membre élu du bureau du conseil de laboratoire CEMES 2010-...

Cours dans des écoles scientifiques

- "Vibrations des nano-objets"- Ecole du CNRS Mechanics of nano-objects- Autrans, France 14-19 March 2010.
- "Introduction to Molecular Dynamic" - Path integral molecular dynamics Spring School- Toulouse, France 4-9 June, 2012.
- "Monte Carlo simulations" - Path integral molecular dynamics Spring School- Toulouse, France 4-9 June, 2012.

Organisations d'événements scientifiques :

- Membre du comité d'organisation des journées de la Matière Condensée, 28 août - 1er septembre 2006 (Toulouse)
- Organisation des journées thématiques "Elasticité de Surface" du GDR mecano, 13-14 novembre 2008 (Cemes Toulouse)
- Organisation des journées thématiques "Lattice vibrations and nanostructures Workshop" du GDRi mecano, 3-4 juin 2013 (Cemes Toulouse)
- Organisation des journées surface et interface janvier 2015 (Toulouse)

Encadrements :

- Stage de Maîtrise : Nicolas Renaud(2005), Stéphane Faure(2005) et Romain Lauro(2005)
- Stage d'Ecole d'ingénieur : Hélène Hoessler (2004) - Romain Jacques (2007)
- Stage de Master : Nizar Lili (2004) et Christophe Taillan (2009)
- Co-encadrant de thèse : Pierre Marie Chassaing (directeur de thèse F. Demangeot) soutenance le 3/07/2009
- Co-direction de thèse : Christophe Taillan Codirection avec J. Morillo. Thèse soutenue le 27/09/2012.
- Co-direction de thèse : Armin Rajabzadeh Codirection avec F. Mompiau et M. Legros. Thèse soutenue le 13/12/2013.

II INTRODUCTION : PARCOURS DE CHERCHEUR ET THÉMATIQUES

La puissance actuelle de nos ordinateurs, téléphones mobiles et autres dispositifs électroniques est la conséquence directe des progrès effectués ces dernières décennies dans le domaine des nanotechnologies. Les nanotechnologies concernent la fabrication, la caractérisation et l'utilisation de structures, dispositifs ou systèmes à une échelle nanométrique. Des objets aussi petits ont de très nombreux intérêts. De manière tout à fait remarquable, Feynmann avait non seulement prédit dès 1959 l'existence future de ces objets mais aussi un grand nombre de leurs utilisations [1]. Ils permettent de stocker beaucoup d'informations sur un espace très réduit : ainsi, pour ne donner qu'un exemple, la taille des transistors actuellement utilisés dans les clés USB est de l'ordre 30 nm. Réduire la distance et la taille entre les différentes cellules de calcul permet d'augmenter la vitesse des micro-processeurs et de diminuer leur consommation énergétique. L'utilisation des nano-objets ne se limite pas à des applications de micro-électroniques. Le confinement quantique potentiel des électrons dans ces objets permet une interaction avec les ondes électromagnétiques, soit pour émettre de la lumière (diode laser...), soit pour en absorber (cellule solaire) ou encore pour contrôler le magnétisme du nano-objet. Le rapport surface sur volume de ces objets leur permet aussi d'être utilisés en catalyse chimique. Par ailleurs, leur petite taille (comparée à la taille d'un vaisseau sanguin) et la possibilité de les fonctionnaliser les rendent utilisables pour des applications bio-médicales (pour délivrer des molécules, pour induire une hyperthermie...). Dans le domaine du développement de matériaux, l'utilisation intentionnelle de nano-grains dans les matériaux nano-cristallins permet d'en améliorer significativement les propriétés mé-

caniques. Les nanotechnologies ont trouvé et trouvent ainsi des applications dans de très nombreux domaines.

Cependant, la conception, la caractérisation et l'intégration dans des dispositifs de ces objets posent de nombreux problèmes aussi bien techniques que fondamentaux. En particulier, toutes les applications précitées nécessitent un contrôle précis de la forme, de la composition et de la taille de ces objets à des échelles nanométriques lors de leur fabrication. D'autre part, étant donné que la taille de ces objets correspond à quelques distances inter-atomiques, leurs propriétés physiques peuvent ne plus être correctement décrites par les théories utilisées à l'échelle macroscopique.

Mon parcours de chercheur a consisté en l'étude d'un certain nombre de problèmes fondamentaux liés à ces nanotechnologies. Les thématiques auxquelles je me suis intéressé s'articulent essentiellement autour de phénomènes liés à la présence de surfaces ou d'interfaces à ces échelles et concernent la matière condensée. Les problèmes que j'ai abordés peuvent être regroupés en trois grandes sous-thématiques :

- *Croissance et auto-organisation* Je me suis intéressé pendant ma thèse et plus récemment à des problèmes liés à la fabrication des nano-matériaux, et notamment lors de la croissance par épitaxie par jet moléculaire. Ces études ont concerné l'auto-organisation contrôlée des nano-structures, soit par les propriétés élastiques du substrat (étude de la croissance Stranski Krastanov en thèse), soit par une onde acoustique stationnaire. Lors de ma thèse, j'ai également étudié la dynamique de l'évolution de la morphologie des nanostructures vers leur forme d'équilibre. Cette sous-thématique sera détaillée dans la section IV.A.
- *Phonons dans les nanostructures* Les phonons permettent de sonder de manière non destructive les propriétés structurales des nano-objets. J'ai d'une part étudié les interactions électrons-phonons dans les nanostructures dans le but d'interpréter convenablement les résultats de spectroscopie Raman. D'autre part, les phonons actifs en Raman ont été utilisés pour sonder l'environnement d'une nanoparticule et pour sonder la validité de la théorie de l'élasticité linéaire. Enfin, j'ai étudié la propagation des phonons dans les matériaux périodiques nano-structurés. Cette sous-thématique fera l'objet de la section IV.B.
- *Propriétés mécaniques de matériaux nanocristallins* J'ai plus récemment commencé une étude portant sur les mécanismes élémentaires de la plasticité dans les matériaux nano-cristallins. Alors que la plasticité dans les matériaux conventionnels (avec des tailles de grains supérieures à 100 nm) est essentiellement contrôlée par le déplacement des dislocations, les mouvements de joints de grains participent significativement à la plasticité des matériaux nano-cristallins. Cette étude sera détaillée dans la partie IV.C.

Avant de rentrer dans le détail de ces études, j'aimerais d'une part donner des

éléments sur ma perception de la physique et sur la manière dont j’aborde les problèmes de physique et d’autre part, faire un bref historique de ma vie de chercheur et expliquer les différents choix de carrière que j’ai été amené à faire .

Perception de la physique

Durant mes années de formation, j’ai affiché un goût marqué pour la théorie et une approche physique des phénomènes. Par goût personnel, je me suis spécialisé pendant mon Diplôme d’Etudes Approfondies (DEA) en physique statistique, spécialité dans laquelle je continue à m’investir. J’ai fait le choix en fin de DEA de me tourner vers la simulation à l’échelle atomique, domaine qui se prête bien à un couplage avec les théories statistiques. En parallèle à cet intérêt pour la théorie, je défends et souhaite une certaine proximité avec les expérimentateurs et la physique expérimentale. Ces deux aspects, expériences et théories, me permettent de développer l’approche physique des phénomènes dont j’ai déjà parlé mais aussi de les formaliser mathématiquement. J’apprécie particulièrement de retranscrire les phénomènes physiques au travers d’équations et inversement, de relier les termes mathématiques d’une équation à des phénomènes physiques. D’autre part, je souhaite souligner le plaisir que j’ai à découvrir des correspondances entre différentes branches de la physique et à m’inspirer des connaissances d’une branche pour en nourrir une autre[M28].

Au niveau thématique, dès mon stage de DEA, j’ai développé mes activités autour de l’étude et/ou de la découverte de nouveaux mécanismes physiques en lien notamment avec la faible taille et le rapport surface sur volume significatif des nanostructures.

Historique

Je retrace ci-dessous par ordre chronologique mes différentes activités et mon parcours de chercheur en insistant sur les thématiques développées.

DEA et Thèse 1997-2001 Mon stage de DEA et ma thèse se sont déroulés dans le contexte de la croissance par épitaxie par jet moléculaire sous la direction de Pablo Jensen et d’Alberto Pimpinelli à l’université Lyon 1. Les sujets étudiés étaient la compréhension des premiers stades de croissance [M1], l’étude de la dynamique de l’évolution morphologique des nanostructures formées au cours de la croissance [M2, M4, M5, M7] et l’étude de l’auto-organisation contrôlée par interactions élastiques via le substrat [M6]. Cette période très riche m’a permis d’acquérir une culture en physique de la matière condensée, la maîtrise d’un certain nombre de théories ou concepts (théorie de la nucléation, transition rugueuse, théorie de l’élasticité...) et

de multiples techniques numériques (simulations Monte Carlo cinétique, umbrella sampling...).

Séjour Postdoctoral En fin de thèse, j'ai fait le choix d'un post-doctorat me permettant d'étendre ma culture et mes compétences en étudiant un autre domaine de la physique. Cette période de ma vie de chercheur porte sur la seule thématique scientifique qui ne rentre pas directement dans le domaine des nano-technologies et qui ne sera pas reprise plus tard dans ce manuscrit. Mon postdoctorat s'est déroulé dans le contexte de la biophysique dans le groupe de Daan Frenkel aux Pays-Bas. Mon projet consistait en l'étude de la compétition entre le repliement et l'agrégation des protéines. Les protéines sont des chaînes d'acides aminés liés entre eux par des liaisons peptidiques. Les interactions effectives (le rôle du solvant étant essentiel dans ces interactions) entre acides aminés donnent aux protéines une conformation stable (structure tri-dimensionnelle) dite native : les protéines n'ont une activité biologique normale que dans cette conformation. Une protéine n'ayant pas sa structure native (après un chauffage par exemple) la reprend dès le retour à des conditions normales. Certaines maladies comme la maladie d'Alzheimer, de Parkinson ou de Creutzfeldt-Jakob sont provoquées par l'agrégation de protéines mal-repliées.

J'ai développé et étudié deux modèles simples de protéines, l'un sur réseau par des simulations Monte-Carlo [M9], l'autre hors-réseau par des simulations de type dynamique moléculaire [M11]. La compétition entre le repliement et l'agrégation des protéines a été considérée dans le cadre de ces deux modèles. Ces modèles simplistes, loin de permettre une comparaison quantitative avec les expériences, permettent néanmoins d'élucider des mécanismes physiques potentiels.

Ce séjour m'a permis d'acquérir une culture et une expertise dans le domaine de la biophysique ainsi que la maîtrise de très nombreuses techniques de simulations : dynamique moléculaire, simulations de type Monte Carlo dans différents ensembles (canonique, grand-canonique), méthodes parallel tempering dans l'ensemble canonique [2, 3] et hyper-parallel tempering dans l'ensemble grand-canonique [4], méthode des histogrammes multiples et différentes techniques de calculs d'énergie libre (intégration thermodynamique...). Ce séjour m'a aussi permis d'adapter un algorithme [5] générant des conformations pertinentes de protéines à des simulations de type Monte Carlo [M8].

Intégration au Laboratoire de Physique des Solides de Toulouse Fin 2003, j'ai intégré le Laboratoire de Physique de Solide de Toulouse (LPST) en tant que Maître de Conférences à l'Université Paul Sabatier de Toulouse.

Scientifiquement, le LPST soutenait une activité essentiellement expérimentale autour de la spectroscopie Raman. L'interprétation des spectres Raman d'objets

nanosstructurés permet de recueillir de très nombreuses informations parmi lesquelles la composition, l'état de contrainte, la taille... Le processus de diffusion Raman étant un processus du troisième ordre mettant en jeu des interactions photon-électron et électron-phonon, il est toutefois complexe à interpréter. Pour aider l'interprétation des spectres, mon projet de recherche concernait le calcul des spectres Raman de nanoparticules semi-conductrices [M10, M12].

Quelques mois après mon intégration, la direction du CNRS, dans le contexte des restructurations de laboratoires en cours à cette époque, a demandé le rapprochement du LPST avec un autre laboratoire de la région toulousaine.

Après un temps de prospection et de réflexion, j'ai choisi de rejoindre le Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) de Toulouse en 2006. Comme déjà mentionné, je souhaitais conserver une proximité avec les expérimentateurs tout en ayant un cadre théorique solide. Le CEMES m'offrait une telle opportunité. Par ailleurs, les thématiques scientifiques ainsi que les techniques expérimentales développées au CEMES étaient (et sont toujours) très variées et m'offraient ainsi la perspective d'un grand nombre de sujets d'étude pour développer mes projets de recherche.

Intégration au CEMES de Toulouse Lors de mon intégration au CEMES, j'ai tout d'abord concrétisé une collaboration que nous avions mise en place au LPST avec F. Demangeot. Ce travail consistait en l'étude des effets de surface sur les modes de vibration dans des nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées par voie chimique au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse. Ce travail a fait l'objet de la thèse de P.-M. Chassaing que j'ai co-encadrée avec F. Demangeot. Ce travail présente deux caractères originaux : d'une part utiliser les phonons de surface comme sonde de l'environnement [M13, M15, M14], et d'autre part sonder les limites de l'élasticité linéaire à des échelles nanométriques en utilisant les phonons acoustiques [M19, M17]. J'ai poursuivi ce dernier travail en l'étendant à d'autres types de matériaux, notamment des métaux en collaboration avec L. Saviot (Dijon) [M21, M26]. Par ailleurs, j'ai élargi ce travail sur les phonons à leur propagation dans des nano-structures périodiques en collaboration avec J.R. Huntzinger (Montpellier) [M18, M28]

Mon parcours scientifique m'ayant conduit de la croissance par épitaxie par jet moléculaire aux phonons dans les nanostructures, j'ai eu l'idée de marier ces deux thématiques en étudiant l'effet d'une onde acoustique stationnaire sur la diffusion d'atomes déposés sur un substrat cristallin. Ce travail a constitué le sujet de thèse de C. Taillan que j'ai co-dirigée avec J. Morillo. Tout comme des grains de sable s'auto-organisent sur une plaque métallique excitée à une de ses fréquences de résonance

(figure de Chaldni [6]), nous avons montré qu'une onde acoustique stationnaire pouvait contrôler l'auto-organisation d'atomes déposés sur un substrat [M23, M24, M25].

En 2009, F. Mompiau et M. Legros du CEMES m'ont sollicité pour étudier la plasticité dans les matériaux nano-cristallins, et plus précisément la mobilité des joints de grains dans ces systèmes par des simulations atomistiques. Cette collaboration s'est concrétisée par la thèse d'A. Rajabzadeh que j'ai co-dirigée portant sur le mécanisme de migration d'un joint de grains couplée à un cisaillement. Cette thèse est à la fois expérimentale et théorique. Le principal résultat est la mise en évidence expérimentale et théorique de marches, identifiées comme des disconnections, le long du joint de grains. En se déplaçant, les marches assurent la mobilité du joint de grains [M29, M30].

Ce parcours scientifique m'a permis d'être sollicité pour donner des cours dans des écoles scientifiques et m'a également amené à organiser différentes manifestations scientifiques notamment autour de la thématiques des phonons dans les nanostructures.

Plan du manuscrit

Dans la présentation plus développée qui va suivre, je discuterai de mes activités en enseignement au Chapitre III : j'enseigne à l'Université Paul Sabatier en tant que Maître de conférences. Je consacrerai le Chapitre IV aux thématiques de recherche pré-citées en privilégiant surtout celles sur lesquelles j'ai encadré des doctorants. Je ne reviendrai pas sur mes activités de recherche en séjour post-doctoral. D'autre part, pour chaque activité, je me limiterai à donner des remarques générales, insistant notamment sur le contexte général de ces études, leurs enjeux ainsi que la "philosophie" et l'originalité de mon approche et enfin les principaux résultats obtenus. Les détails concernant ces études peuvent être trouvée dans le texte des publications dont les plus représentatives sont incluses dans ce manuscrit. Dans une dernière partie (Chapitre V), je présenterai les thématiques que je souhaite développer dans les prochaines années.

III ACTIVITÉS D'ENSEIGNEMENT

III.A Services d'enseignement

Le tableau III.1 résume mes activités et services en enseignement durant les quatre dernières années universitaires selon la répartition universitaire classique : 1ère (L1), 2ième (L2) et 3ième (L3) années de licence et 1ère (M1) et 2ième (M2) années de master d'une part et cours magistraux(CM), travaux dirigés(TD) et travaux pratiques (TP) d'autre part. Mon service d'enseignement se déroule essentiellement au niveau M2 aux préparations à l'agrégation de physique option physique et option chimie. J'ai cependant eu et ai encore l'occasion d'intervenir dans bien d'autres filières : L1 (CM), L2 (TP), L3 (TP, TD et TD numérique), M1 (TD et TD numérique) et M2 (CM aux masters 3N (Nanosciences, Nanocomposants, Nanomesures) et IM2P2 (Ingénierie de la Matière : Modélisation des Processus Physiques)). La plupart des heures de TD que je dispense au niveau M2 correspondent à des corrections de leçons ou de montages à la préparation à l'agrégation de physique. Mon service d'enseignement fait une large part aux enseignements de CM et de TP et je ne fais actuellement aucun enseignement de TD universitaire classique. Cette répartition correspond à un choix de ma part. En effet, j'apprécie particulièrement les CM et les TP

- pour la réflexion, la connaissance et le recul que demandent la construction d'un cours
- pour la confrontation des théories avec la réalité et l'interaction avec les élèves qu'offrent les TP.

		2009-2010	2010-2011	2011-2012	2012-2013
L1	CM	0	0	0	18
	TD	0	0	0	0
	TP	0	0	0	0
L2	CM	0	0	0	0
	TD	0	0	0	0
	TP	18	18	30	30
L3	CM	0	0	0	0
	TD	0	0	0	0
	TP	0	0	0	0
M1	CM	0	0	0	0
	TD	16	16	0	0
	TP	0	0	0	0
M2	CM	50	53	57	57
	TD	27	25	19	40
	TP	69	72	88	71

Table III.1: Répartition des enseignements durant les quatre dernières années universitaires.

III.B Responsabilités d'enseignement

Je suis actuellement responsable pour le deuxième semestre (Semestre 4) des TP de physique de L2. Dans ce cadre, j'ai eu l'occasion de monter ou participer au montage de cinq TP : induction, auto-induction, moteur à air chaud, modulation d'amplitude-démodulation et mécanique du solide. Le TP portant sur la mécanique du solide a fait l'objet d'une publication dans le Bulletin de l'Union des Physiciens [M31].

Je suis d'autre part correspondant pour la physique à l'agrégation de physique option chimie, en charge de deux modules d'enseignement : à ce titre, j'élabore l'emploi du temps des enseignements de physique et gère l'équipe enseignante associée.

III.C Autres activités relatives à l’enseignement et/ou à la diffusion des savoirs

J’ai eu l’occasion à plusieurs reprises de participer à des actions de vulgarisations scientifiques par le biais de séminaires, d’interventions lors de la fête de la science ou d’interventions dans des écoles primaires.

Je contribue par ailleurs au Bulletin de l’Union des Physiciens [M31, M16] revue éditée par l’Union des Professeurs de Physique et de Chimie, association dont je suis membre.

Enfin, en tant qu’universitaire, je préside régulièrement des jurys du baccalauréat.

IV ACTIVITÉS DE RECHERCHE

Ce chapitre détaille les trois sous-thématiques de recherche que j'ai menées ces dernières années. Les Sections IV.A, IV.B, et IV.C portent respectivement sur l'étude de la croissance et l'auto-organisation de nanostructures, sur les phonons dans les nanostructures et sur les propriétés mécaniques des matériaux nanocristallins. A la fin de chacune de ces parties, des publications représentatives de ces études sont jointes.

IV.A Croissance et auto-organisation

Mes travaux portant sur la croissance et l'auto-organisation ont été effectués pendant ma thèse et plus récemment dans le cadre de celle de C. Taillan. Si tous ces travaux sont repris ci-dessous, je développerai délibérément davantage les travaux récents.

IV.A.1 Premier stade de la croissance épitaxiale

Stage de DEA dirigé par P. Jensen- Dep. Physique des Matériaux Univ -Lyon 1

La croissance par épitaxie par jet moléculaire consiste en un dépôt atomique faiblement énergétique d'un matériau cristallin sur un substrat cristallin. Cette technique permet un contrôle très précis de la croissance : pour donner un exemple, lors d'une croissance couche par couche de type Franck Van Der Merwe[7], l'épaisseur des couches formées peut être donnée à l'angström près [8, 9].

J'ai étudié en stage de DEA les premières étapes de cette croissance. Notamment, la croissance de la première couche monoatomique débute par la formation d'îlots bi-dimensionnels à la surface du substrat. Le nombre de ces îlots commence par croître (les atomes déposés se collent les uns aux autres) puis décroît par coalescence d'îlots. Les conditions de croissance permettent de modifier la densité maximale d'îlots créés sur la surface. En particulier, la température via le contrôle du coefficient de diffusion des adatoms sur le substrat et le flux atomique permettent de contrôler la densité maximale d'îlots créés sur la surface [10, M7]. Inversement, la mesure de la densité maximale d'îlots permet d'en déduire le coefficient de diffusion des adatoms. J'ai étudié la possibilité d'utiliser un flux haché (caractérisé par la fréquence du hachage et le temps relatif d'ouverture) afin de contrôler les premiers stades de la croissance. Des calculs analytiques et des simulations de type Monte Carlo cinétique utilisant le modèle Dépôt-Diffusion-Agrégation [11] ont permis de comprendre l'influence de l'utilisation d'un flux haché [M1] et comment les paramètres de ce flux permettent de contrôler les premiers stades de la croissance. Les calculs analytiques en bon accord avec les résultats des simulations Monte Carlo ont permis la mise en évidence des paramètres physiques les plus significatifs permettant ce contrôle.

IV.A.2 Stabilité morphologique des nanostructures

Travail de thèse dirigé par P. Jensen et A. Pimpinelli Collab J.L Barrat, H.

Larralde - Dep. Physique des Matériaux Univ -Lyon 1

Une fois les nano-structures créées, leur morphologie résulte généralement de la cinétique de croissance et ne correspond pas à leur forme d'équilibre. La prédiction de

la forme d'équilibre des cristaux est un sujet qui a été largement discuté [12, 13, 14] : elle correspond à la forme qui minimise l'énergie de surface à volume constant. Ma thèse a porté sur l'étude du temps caractéristique nécessaire pour qu'un îlot cristallin bi- ou tri-dimensionnel initialement dans une forme hors-équilibre retourne à son état d'équilibre. Ce temps caractéristique dépend notamment de la taille des objets. A l'échelle macroscopique (du centimètre), l'expérience quotidienne nous met face à des cristaux hors de leur forme d'équilibre, et qui le restent : la cinétique du retour à la forme d'équilibre d'un objet macroscopique est beaucoup plus lente que les échelles de temps accessibles. Il en va autrement à l'échelle du nanomètre. La forme d'un objet nanométrique peut évoluer sur des échelles de temps humaines. Il est ainsi capital de savoir si les objets qu'on fabrique à ces échelles, comme les transistors de quelques dizaines de nano-mètres évoqués en introduction vont effectivement conserver leur forme et ce, pendant quel temps caractéristique.

L'étude menée au cours de ma thèse concernait des îlots cristallins nanométriques pour lesquels le seul mode de transport atomique envisagé a été la diffusion d'atomes en surface des îlots : ce mode de transport est le plus efficace pour des îlots de faible taille [15]. Herring, Mullins et Nichols [16, 17, 18, 19, 20] ont montré que, dans ces conditions, le temps caractéristique de l'évolution morphologique de nano-objets variait comme la taille caractéristique de l'objet à la puissance 4. Cette théorie thermodynamique s'appuie sur la dépendance du potentiel chimique avec la courbure de la surface et sur le transport diffusif de matière à la surface. Cette théorie s'applique bien au cas de surfaces rugueuses et donc à haute température. Différents travaux ont tenté d'extrapoler cette théorie au cas des basses températures où les cristaux présentent des facettes et où la tension de surface possède des points singuliers [21, 22, 23, 24].

Durant ma thèse, utilisant des simulations de type Monte Carlo cinétique et des calculs analytiques, j'ai mis en évidence deux régimes de relaxation. Le régime haute-température déjà connu se décrit par la théorie de Herring, Mullins et Nichols citée ci-dessus. Le régime basse température s'applique à des nanocristaux facettés et est contrôlé par la nucléation de nouveaux rangs atomiques sur les facettes. Ce régime basse température, étant nouveau et original, a fait l'objet d'une attention toute particulière. J'ai montré au cours de ma thèse que les mécanismes de nucléation régissant ce régime sont qualitativement différents selon que l'îlot est bi-dimensionnel [M2, M5] ou tri-dimensionnel [M4].

Le mécanisme pour les îlots tri-dimensionnels correspond à un mécanisme de nucléation d'un îlot 2D sur une facette dans un gaz atomique 2D. La figure IV.1 montre la croissance d'un germe bidimensionnel sur une facette d'une nanostructure tri-dimensionnelle obtenue durant les simulations Monte Carlo cinétique. Ce mécanisme

se décrit par la théorie de la nucléation classique [25]. L'excès d'énergie libre lié à la création d'une nouvelle facette met en jeu un terme volumique (proportionnel à la surface de l'îlot bidimensionnel) et un terme surfacique (proportionnel au périmètre de l'îlot). Le terme volumique dépend de la différence des potentiels chimiques des atomes du gaz atomique bi-dimensionnel et du germe 2D. Le terme surfacique est le produit du périmètre du germe 2D par la tension de ligne d'une marche. La transition entre le régime haute température et le régime basse température est pilotée par la transition rugueuse des surfaces de la nanostructure.

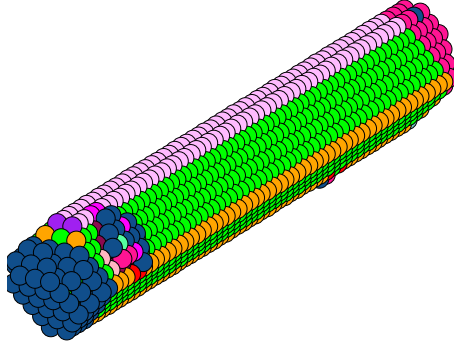


Figure IV.1: Îlots tridimensionnel contenant 2500 particules à une température de 350 K lors de la création d'un germe bi-dimensionnel sur une facette.

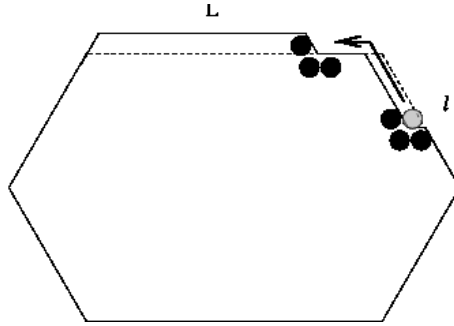


Figure IV.2: Schéma de la création d'un germe uni-dimensionnel sur la grande facette d'un îlot bi-dimensionnel le conduisant vers une forme plus proche de sa forme d'équilibre. La croissance du germe se fait par la disparition d'un rang atomique sur les plus petites facettes.

Le mécanisme basse température de nucléation de nouvelles facettes pour les îlots bi-dimensionnels est plus subtil. La figure IV.2 montre schématiquement la créa-

tion d'un germe (nouveau rang atomique) le long de la (grande) facette d'un îlot bi-dimensionnel. La croissance de ce germe conduit l'îlot bi-dimensionnel vers une forme plus proche de sa forme d'équilibre. Le germe unidimensionnel a une "surface" toujours constante correspondant aux deux marches délimitant le nouveau rang atomique. D'autre part, la croissance de ce germe se fait par disparition d'un rang atomique sur la petite facette. Je souhaite éviter ici de rentrer dans des détails trop techniques de ce mécanisme, mais j'ai montré que la disparition totale du rang sur la petite facette permet de déterminer la taille du noyau critique. Par ailleurs, la transition rugueuse n'existant pas sur une ligne, j'ai montré qu'une température de transition rugueuse effective, dépendante de la taille de la nanostructure, pilotait la transition entre les régimes haute et basse températures. J'invite le lecteur intéressé par ce sujet à lire la publication jointe [M5] dans la section IV.A.4.

Ces deux études ont été citées à de nombreuses reprises par différents groupes (plus d'une centaine de citations pour la Ref.[M4]). D'autre part, ces travaux ont été par la suite prolongés par d'autres équipes. Pour le cas tri-dimensionnel, à titre d'exemple, l'influence du mécanisme de nucléation sur la coalescence de deux agrégats [26] ou sur le démouillage d'un film sur une surface nanostructurée [27] a été étudié. Le cas bi-dimensionnel a été élargi d'une part au cas d'îlots bi-dimensionnels de lacunes [28] avec une confrontation possible avec des données expérimentales [29, 30] et d'autre part au cas d'une diffusion limitée par le passage des marches atomiques [31].

IV.A.3 Auto-organisation

IV.A.3.1 *Etat de l'art*

Pour éviter les très nombreuses étapes nécessaires au façonnage des circuits micro-électroniques dans l'industrie, de nombreux laboratoires ont exploité les propriétés d'auto-organisation de la matière, notamment au cours de la croissance par épitaxie par jet moléculaire des semi-conducteurs. Différentes méthodes d'auto-organisation ont été développées.

- La croissance Stranski-Krastanov [32] tire parti des différences de paramètres de maille entre le matériau (cristallin) déposé et un substrat (cristallin). Le moteur de l'auto-organisation a pour origine les interactions élastiques entre nanostructures via le substrat. Cette méthode présente l'inconvénient d'un contrôle limité de l'auto-organisation. Notamment, la distribution en taille des nanostructures créées peut être hétérogène [7, 33].
- L'enterrement d'un réseau de dislocations dans le substrat permet de créer

un champ de déformation à la surface du substrat. Les atomes lors du dépôt ressentent ce champ de déformation qui influence leur diffusion et ainsi conduit à l'auto-organisation sur la surface [34]. Le pas des réseaux de nanostructures créées ainsi peut descendre jusqu'à 10 nm environ [35, 36]. Cette technique reste néanmoins délicate à mettre en oeuvre : la création du réseau de dislocations s'effectue par collage de deux substrats plans identiques légèrement désorientés.

- L'utilisation de substrats nanostructurés permet un bon contrôle de la croissance [37, 38, 39, 40, 41]. La nanostructuration du substrat peut provenir soit de l'utilisation de surfaces vicinales, soit d'une nanostructuration artificielle réalisée par lithographie (ou autre technique). Cette dernière technique, si elle est flexible, est cependant très lourde à réaliser car elle impose la gravure du substrat, qui induit de nombreux défauts puis une reprise de croissance. L'utilisation de surfaces vicinales limite quant à elle fortement la morphologie et la symétrie des réseaux de nanostructures créées.
- Le dépôt assisté par Laser utilise l'interaction [42, 43] des atomes avec un champ électromagnétique stationnaire au-dessus de la surface du substrat [44, 45] : la périodicité des nanostructures réalisées par cette technique est à ma connaissance au minimum de 210 nm.
- L'utilisation de copolymères diblocs permet de construire des réseaux de nanostructures réguliers sur un substrat. Ces polymères présentent des parties hydrophiles et hydrophobes. Leur condensation conduit à différentes phases présentant des régions ordonnées hydrophiles et hydrophobes. La formation de l'une de ces phases sur un substrat par dépôt d'un film mince de copolymères permet de les utiliser ensuite comme masque lors de la croissance [46] : l'une des régions (hydrophile ou hydrophobe) est éliminée par un traitement chimique. Il est alors possible de créer des motifs de taille nanométrique (environ 5nm). La périodicité et la symétrie du motif sont directement reliées au choix du copolymère et de ses phases.

J'ai eu l'occasion durant ma thèse d'étudier théoriquement l'une de ces techniques d'auto-organisation : la croissance Stranski-Krastanov. Ceci m'a amené plus récemment à proposer une nouvelle technique originale d'auto-organisation.

IV.A.3.2 Croissance Stranski-Krastanov

Travail de thèse dirigé par P. Jensen et A. Pimpinelli Collab J.L Barrat

Lors de la croissance épitaxiale, une différence de paramètres de maille entre matériau déposé et substrat génère une accumulation d'énergie élastique dans le

matériau déposé. Cette énergie élastique peut diminuer (relaxer) soit par la création de dislocations d'interface, soit par une croissance tridimensionnelle (croissance Stranski-Krastanov) [7, 32]. L'occurrence de ces relaxations dépend de la variation d'énergie totale du système faisant intervenir respectivement dans chacun des cas cités, les énergies de coeur et d'interaction des dislocations et les énergies élastiques et de surfaces des nanostructures tridimensionnelles.

Dans le cas de la croissance Stranski-Krastanov, des nanostructures apparaissent sur le substrat. Des efforts conséquents de recherche ont été menés depuis une vingtaine d'années pour essayer de comprendre les critères d'apparition des nanostructures et leur auto-organisation, dans le but de contrôler cette auto-organisation [47, 48, 33, 49].

Je me suis intéressé à l'auto-organisation dans ces systèmes. J'ai effectué une étude énergétique comparative d'une couche bi-dimensionnelle et d'un réseau de nanostructures. L'originalité du travail effectué consistait à prendre en compte la variation des énergies de surface et d'interface avec l'épaisseur de la couche de mouillage [50]. Cette variation des énergies de surface avec l'épaisseur des couches est physiquement équivalente à la pression de disjonction introduite pour les liquides [51]. Outre les énergies de surface, les autres ingrédients principaux de ce modèle sont les énergies élastiques dans les nanostructures et dans le substrat (engendrant des interactions effectives entre nanostructures) [52, 53, 54, 47, 55]. J'ai montré qu'en tenant compte de ces ingrédients, des réseaux réguliers de nanostructures sur le substrat pouvaient correspondre à un état métastable du système [M6]. Il est toutefois difficile de transposer directement ce modèle pour interpréter les résultats expérimentaux, étant donné que ce modèle est d'une part bidimensionnel et d'autre part qu'il fait intervenir des quantités physiques auxquelles les expérimentateurs ont difficilement accès.

IV.A.3.3 Structuration dynamique du substrat ou le mariage des phonons avec la croissance

Collab J. Morillo

En 2009, j'ai proposé à C. Taillan un stage de Master puis une thèse portant sur une technique originale et alternative d'auto-organisation à l'échelle nanométrique.

Un tas de sable sur une plaque métallique excitée à l'une de ses fréquences de résonance (générant ainsi des ondes acoustiques stationnaires) s'auto-organise pour former des figures géométriques connues sous le nom de figures de Chaldni. L'auto-organisation s'effectue par le déplacement des grains de sable engendré par les déplacements de la plaque couplés à la gravité pour des gros grains (suffisamment

lourds) [6] : ainsi des gros grains s'accumulent au voisinage des noeuds de déplacement transverse de la plaque. Pour des petits grains légers, le mécanisme d'auto-organisation est engendré par la convection du gaz (fluide) environnant la plaque : des petits grains légers s'accumulent au voisinage des ventres de déplacement transverse [56]. Cette auto-organisation à l'échelle macroscopique utilisant des ondes stationnaires a été récemment transposée à l'auto-organisation d'objets mésoscopiques en solution : il s'agit d'utiliser des ondes acoustiques de surface de faibles longueurs d'onde (40 à 100 μm) afin d'auto-organiser des objets micrométriques sur un substrat [57, 58, 59]. Plus précisément, dans ces cas, les ondes acoustiques de surface du substrat transfèrent de la quantité de mouvement au fluide environnant, créant un flux acoustique et le transport des objets : les déplacements du fluide jouent ainsi un rôle prépondérant similairement au cas de l'auto-organisation d'objets légers sur une plaque vibrante.

Une récente étude montre la possibilité d'auto-organiser des nanofils métalliques par une technique similaire [60]. Dans ce dernier cas, les auteurs ont tiré parti de la piézoélectricité du substrat : une onde acoustique de surface génère un champ électrique permettant d'auto-organiser les particules métalliques.

Le sujet de thèse proposé à C. Taillan consistait à transposer ce concept d'auto-organisation utilisant une onde stationnaire à l'échelle nanométrique. Cette étude théorique proposait d'explorer la possibilité d'auto-organiser lors de la croissance épitaxiale des atomes à la surface d'un substrat cristallin soumis à une onde acoustique stationnaire de surface de longueur d'onde nanométrique.

L'utilisation d'une onde acoustique stationnaire pour auto-organiser la croissance constitue une approche originale, qui, comme nous allons le montrer, permet de structurer la matière à l'échelle nanométrique. A notre connaissance, aucune investigation de cette approche n'avait été effectuée avant nos travaux et ce aussi bien au niveau numérique que théorique. La possibilité de mise en oeuvre expérimentale, quant à elle sera discutée plus loin.

IV.A.3.3.a Travail effectué

Afin d'étudier l'effet d'une onde acoustique de surface stationnaire sur la croissance épitaxiale, nous avons procédé par étape. Tout d'abord, l'effet de l'onde sur la diffusion d'un unique adatome a été considéré. Puis, nous avons envisagé l'effet d'une onde sur la diffusion de petits, puis de gros agrégats.

Diffusion d'un adatome

L'étude de la diffusion d'un unique adatome a été menée d'une part numériquement par des simulations de dynamique moléculaire, et d'autre part par des calculs analytiques.

Etude numérique

L'analyse de nombreuses trajectoires d'adatoms sur un substrat soumis à une onde stationnaire de surface nous a permis de calculer la distribution spatiale des positions de l'adatome. L'adatome a environ trois fois plus de chances de se trouver dans le voisinage d'un ventre de déplacement transverse de la surface du substrat que dans le voisinage d'un noeud [M23]. L'auto-organisation induite par l'onde s'effectue ainsi avec une période correspondant à la moitié de la longueur d'onde. La figure IV.3 reporte la densité de probabilité de trouver un adatome à une position x donné en présence Fig. IV.3a) ou en l'absence Fig. IV.3b) de l'onde. La figure IV.3c) reporte le déplacement transverse des atomes de la surface du substrat à deux instants séparés d'une demi-période de l'onde faisant apparaître la position des ventres et des noeuds. Le moteur de cette organisation est l'interaction de l'adatome avec le potentiel cris-

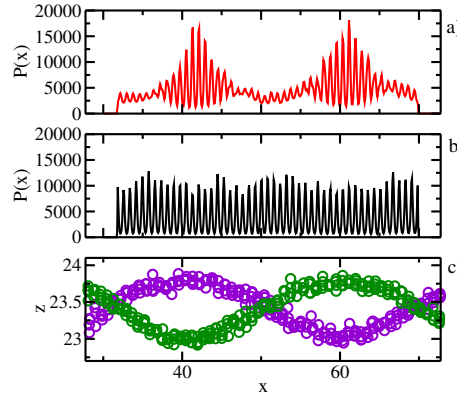


Figure IV.3: Densité de probabilité de trouver un adatome à une position x donné en présence a) ou en l'absence b) de l'onde. c) Déplacement transverse des atomes de la surface du substrat à deux instants séparés d'une demi-période de l'onde faisant apparaître la position des ventres et des noeuds.

tallin généré par le substrat. Le substrat étant soumis au champ de déplacement et de déformation de l'onde, le potentiel cristallin vu par l'adatome est modifié en présence de l'onde. Une force $F_{SAW}(x, t)$ induite par l'onde dérive de la différence entre ce potentiel modifié et le potentiel en absence d'onde. Cette force a été mise en évidence

et caractérisée numériquement : elle est périodique spatialement et temporellement avec la même période et longueur d'onde que l'onde.

$$F_{SAW}(x, t) = F_0 \cos(\omega t) \sin(kx + \phi) \quad (\text{IV.1})$$

avec ω et $\vec{k} = k\vec{u}_x$ la pulsation et le vecteur d'onde de l'onde, F_0 et ϕ deux constantes. Enfin, nous avons vérifié que l'auto-organisation n'est pas spécifique aux choix du potentiel interatomique. Le lecteur est invité à se reporter à l'article [M23] joint dans la section IV.A.4 pour plus de détails sur cette étude.

Etude analytique

Un modèle unidimensionnel d'un atome en interaction avec un substrat cristallin a été étudié. L'hamiltonien complet de ce système, incluant les degrés de liberté de l'adatome et du substrat, a été considéré en y ajoutant un terme judicieux de forçage sur deux modes normaux du substrat afin de modéliser la présence d'une onde stationnaire. A partir de cet Hamiltonien et des équations de Hamilton déduites, les variables décrivant les degrés de liberté du substrat ont été éliminées pour aboutir à une équation effective décrivant la trajectoire de l'adatome : cette équation est une équation de Langevin généralisée [M24]. Ce traitement analytique reprend des travaux antérieurs [61, 62, 63, 64] en le généralisant au cas d'un substrat soumis à une onde stationnaire. L'équation de Langevin généralisée peut s'écrire sous la forme suivante :

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{d\Phi_{\text{eff}}}{dx}(x) - \int_{t_0}^t \gamma(x(t), x(t'), t - t') \frac{dx}{dt}(t') dt' + \xi(t) + F_{SAW}(x, t) \quad (\text{IV.2})$$

où $x(t)$ et m sont la trajectoire et la masse de l'adatome. Le terme de gauche de l'équation IV.2 est le terme usuel d'inertie. Dans le terme de droite, le premier terme $-\frac{d\Phi_{\text{eff}}}{dx}(x)$ est, à une correction près, la force dérivant du potentiel cristallin vu par l'adatome sur un substrat gelé à ses positions d'équilibre. Le deuxième terme est un terme de frottement dépendant d'un noyau mémoire $\gamma(x(t), x(t'), t - t')$. En l'absence d'effets retardés, ce noyau mémoire s'écrit simplement comme $\gamma\delta(t - t')$ où γ est le coefficient de friction usuel. Le troisième terme est une force stochastique $\xi(t)$. Enfin, le dernier terme est la force $F_{SAW}(x, t)$ induite par la présence de l'onde stationnaire.

Notre développement analytique a permis d'obtenir l'expression exacte de chacun de ces termes. Notamment, une relation de type fluctuation-dissipation relie la force stochastique au noyau mémoire. Par ailleurs, la force $F_{SAW}(x, t)$ est essentiellement une force périodique spatialement et temporellement avec la même période

et longueur d'onde que l'onde :

$$F_{SAW}(x, t) = F_0(x) \cos(\omega t) \sin(kx + \phi(x)) \quad (\text{IV.3})$$

où $F_0(x)$ et $\phi(x)$ sont des fonctions périodiques de période le paramètre de maille du substrat. Notre calcul met donc en évidence les variations spatiales de la force $F_{SAW}(x, t)$ sur deux échelles de longueur, l'une étant le paramètre de maille du substrat et l'autre la longueur d'onde de l'onde stationnaire. Cette étude est en bon accord avec les résultats des simulations par dynamique moléculaire, sachant que ces simulations n'explorent que les voisinages des minima du potentiel cristallin et, de ce fait, ne permettent pas de sonder la variation de cette force sur les échelles de longueur égales au paramètre de maille. D'autre part, nous avons analysé théoriquement les solutions possibles de l'équation de Langevin généralisée IV.2 en étudiant notamment l'effet des paramètres suivants sur l'auto-organisation : amplitude de la force induite, température, effet retardé et amplitude du potentiel cristallin [M25].

Travail en cours

Il peut paraître a priori surprenant que les atomes se retrouvent au voisinage des ventres de déplacement transverse du substrat plutôt qu'aux noeuds. Le travail en cours tente d'expliquer physiquement cette observation. D'une part, il convient de remarquer que le champ de déplacement d'une onde de surface possède à la fois une composante transverse et une composante normale [65]. Pour une onde de surface, ces deux champs de déplacement sont en quadrature [66] : les ventres de déplacement transverse correspondent à des noeuds de déplacement longitudinal. D'autre part, la modification du potentiel cristallin vu par l'adatome en présence de l'onde est due essentiellement à la composante longitudinale du champ de déplacement. L'onde induit différents types de modifications du potentiel cristallin : (i) le champ de déformation longitudinale module les énergies d'absorption des adatoms et les énergies de col lors de la diffusion des adatoms sur le substrat ; (ii) le champ de déplacement longitudinal module la position des minima du potentiel cristallin. Parmi toutes ces modifications du potentiel cristallin, nos résultats récents basés sur la résolution de l'équation de Langevin montrent que celle responsable de l'auto-organisation observée est le déplacement de la positions des minima du potentiel cristallin par le champ de déplacement de l'onde. L'auto-organisation observée est donc essentiellement un effet inertiel [67]. Au niveau analytique, nos efforts actuels se tournent vers la résolution de l'équation de Fokker-Planck associée à l'équation de Langevin Eq. IV.2 dans le but de traduire cet effet inertiel en termes de densité de probabilité de présence. Ces points seront repris dans le chapitre V de ce manuscrit.

Diffusion d'agrégats

Les premières études de l'auto-organisation d'agrégats sur un substrat ont donné des résultats intéressants et encourageants [68]. Les petits agrégats (de 2, 3 et 4 atomes) s'auto-organisent de manière similaire à l'auto-organisation des adatoms : le centre de masse des petits agrégats se retrouve préférentiellement dans le voisinage des ventres de déplacement transverse de l'onde.

En ce qui concerne l'auto-organisation de plus gros agrégats (une centaine d'atomes), des calculs préliminaires ont permis de montrer les premières tendances suivantes :

- les agrégats s'auto-organisent avec une répartition spatiale périodique de période la moitié de la longueur d'onde.
- Les agrégats, initialement cristallins sans onde, peuvent perdre leur cristallinité sous l'effet de l'onde.
- Les agrégats, lorsqu'ils restent cristallins, ont tendance à migrer vers les ventres de déplacement transverse du substrat.
- Les agrégats, lorsqu'ils perdent leur cristallinité, ont tendance à migrer vers les noeuds de déplacement transverse du substrat.

Ces résultats attendent encore une confirmation et une interprétation. J'y reviendrai dans la partie projet au chapitre V.

IV.A.3.3.b Réalisation expérimentale

Comme annoncé plus haut, cette approche alternative de l'auto-organisation est une étude originale et théorique. Néanmoins, une approche expérimentale similaire avait été envisagée dans les années 90. En effet, des expériences de croissance sur un substrat soumis à une onde acoustique de surface ont été réalisées au Japon [69, 70, 71, 72] : ces expériences utilisaient toutefois une onde acoustique de surface progressive (et non stationnaire) de longueur d'onde environ $100 \mu\text{m}$. Ces expériences se sont révélées décevantes en termes de résultats en ne montrant aucune structuration et de faibles modifications de la croissance.

Tucoulou et collab. [73], ont quant à eux, mis en évidence la formation de structures périodiques sur un film d'aluminium soumis à une onde acoustique de surface stationnaire. Ils ont proposé d'expliquer l'apparition de ces structures par le développement d'une instabilité analogue à l'instabilité de Grinfeld [74]. La période des structures ainsi formées est d'environ $100 \mu\text{m}$ et correspond à la moitié de la longueur d'onde de l'onde stationnaire. Ces auteurs n'ont malheureusement pas poursuivi leurs travaux dans cette direction.

Ces deux études montrent que l'auto-organisation induite par une onde acoustique

stationnaire est envisageable et réalisable techniquement. Le principal verrou à la mise en place de cette technique est la génération d'ondes acoustiques stationnaires de faible longueur d'onde et d'amplitude significative.

Différents groupes dans le monde développent des dispositifs permettant de générer des ondes acoustiques de surface de faible longueur d'onde. En utilisant des transducteurs interdigités, les plus petites longueurs d'onde des ondes acoustiques de surface ayant été générées et détectées sont de 240 nm [75, 76]. L'utilisation de réseaux de plots métalliques excités par un laser pulsé permet de générer des ondes de longueur d'onde jusqu'à 45 nm [77, 78]. Malheureusement, ces travaux ne mentionnent pas l'amplitude des ondes générées. A ma connaissance, peu d'études mentionnent et permettent de mesurer les amplitudes des ondes acoustiques : à l'aide de transducteurs interdigités sur un cristal parfait de $LiNbO_3$, des ondes de longueurs d'onde de $4\mu m$ à $100\mu m$ et d'amplitude jusqu'à 0.5 nm ont été générées et étudiées par diffraction X [79].

La difficulté de mise en oeuvre de l'approche alternative proposée réside ainsi dans la génération d'ondes acoustiques de surface stationnaires. Suite à la présentation de ces travaux dans de nombreuses conférences, aucun expérimentateur n'a pour le moment souhaité relever le défi de la mise en oeuvre de la technique proposée. J'espère qu'avec les progrès techniques, celle-ci verra le jour : cette méthode constituera en effet un moyen très flexible pour former des nanostructures.

L'étude théorique que nous en avons fait, si elle n'a pas encore trouvé un écho favorable auprès des expérimentateurs, a néanmoins permis de mettre en lumière une physique riche et intéressante et des mécanismes jusqu'alors inconnus.

Malgré les nombreux résultats obtenus au cours de la thèse de C. Taillan, notre connaissance des mécanismes mis en jeu lors de cette auto-organisation n'est encore que partielle pour la diffusion d'un seul adatome, et faible pour la diffusion des agrégats. Je reviendrai au chapitre V sur les différents points que je souhaite développer dans le futur pour compléter cette étude : ils concernent d'une part, pour la diffusion d'adatome, le développement des calculs analytiques afin d'établir et résoudre une équation de Fokker-Planck régissant la densité de probabilité de présence de l'adatome dans l'espace des phases et d'autre part, la compréhension des mécanismes régissant l'auto-organisation de gros agrégats sur le substrat.

IV.A.4 Publications jointes

- N. Combe and H. Larralde, Phys. Rev. B, 62, 16074 (2000)
- C. Taillan, N. Combe, and J. Morillo, Phys. Rev. Letter 106, 076102 (2011)

Low-temperature shape relaxation of two-dimensional islands by edge diffusion

Nicolas Combe¹ and Hernán Larralde²

¹Département de Physique des Matériaux, UMR CNRS 5586, Université Claude Bernard Lyon-1, 69622 Villeurbanne Cedex, France

²Centro de Ciencias Físicas, U.N.A.M., Apartado Postal 48-3, Código Postal 62251, Cuernavaca, Morelos, Mexico

(Received 24 May 2000; revised manuscript received 11 September 2000)

We present a precise microscopic description of the limiting step for low-temperature shape relaxation of two-dimensional islands in which activated diffusion of particles along the boundary is the only mechanism of transport allowed. In particular, we are able to explain why the system is driven irreversibly towards equilibrium. Based on this description, we present a scheme for calculating the duration of the limiting step at each stage of the relaxation process. Finally, we calculate numerically the total relaxation time as predicted by our results and compare it with simulations of the relaxation process.

I. INTRODUCTION

The understanding, description, and control of structures at the nanometer scales is a subject of interest from the fundamental and applied points of view.^{1,2} From the fundamental point of view, there is a large literature^{3,4} concerning the growth of crystals and their shape. Yet, while the description of the equilibrium shape is rather clear, the dynamic description of crystal growth is still not well understood. In particular, we lack a complete understanding of the time scales involved in the relaxation process, and the mechanisms which irreversibly conduce the island to its equilibrium shape.

In this work, we study the shape relaxation of two-dimensional islands by boundary diffusion at low temperatures. The typical size of the islands we will be concerned with consists of a few thousand atoms or molecules, corresponding to islands of a few nanometers. The model we consider is the same as the one studied in Ref. 5, where two mechanisms of relaxation, depending on temperature, were pointed out: At high temperatures, the classical theory developed by Herring, Mullins, and Nichols⁶ appears to describe adequately the relaxation process. In particular, it predicts that the relaxation time scales as the number of atoms to the power 2. However, at low temperatures, the islands spend long times in fully faceted configurations, suggesting that the limiting step of the relaxation in this situation is the nucleation of a new row on a facet. This assumption leads to the correct scaling behavior of the relaxation time on the size of the island, as well as the correct temperature dependence. Yet, it is unclear what drives the island towards equilibrium in this scenario.

In this paper we propose a detailed description of this low-temperature relaxation mechanism, and identify the event that drives the island towards its equilibrium shape. Based on our description, we construct a Markov process from which we can estimate the duration of each stage of the relaxation process. Finally, we use our result to determine the relaxation time of the islands and compare with simulation results.

The specific model under consideration consists of two-dimensional (2D) islands having a perfect triangular crystal-line structure. A very simple energy landscape for activated

atomic motion was chosen: the aim being to point out the basic of mechanisms of relaxation, and not to fit the specific behavior of a particular material. The potential energy E_p of an atom is assumed to be proportional to the number i of neighbors, and the kinetic barrier E_{act} for diffusion is also proportional to the number of initial neighbors before the jump, regardless of the final number of neighbors: $E_{act} = -E_p = i * E$ where E sets the energy scale ($E = 0.1$ eV throughout the paper). Therefore the probability p_i per unit time that an atom with i neighbors moves is $p_i = \nu_0 \exp[-i * E/k_B T]$, where $\nu_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ is the Debye frequency, k_B is the Boltzmann constant and T the absolute temperature. Hence the average time in which a particle with i neighbors would move is given by

$$\tau_i = \nu_0^{-1} \exp[i * E/k_B T]. \quad (1)$$

The complete description of the model and of the simulation algorithm can be found in Ref. 5, where it was studied using standard kinetic Monte Carlo simulations. This simple kinetic model has only one parameter, the ratio $E/k_B T$. The temperature was varied from 83 to 500 K, and the number of atoms in the islands from 90 up to 20 000. The initial configurations of the islands were elongated (same initial aspect ratio of about 10), and the simulations were stopped when the islands were close to equilibrium, with an aspect ratio of 1.2. The time required for this to happen was defined as the relaxation time corresponding to that island size and temperature. Concerning the dependence of the relaxation time on the size of the island, two different behaviors depending on temperature were distinguished.⁵ At high temperature, the relaxation time scaled as the number of atoms to the power 2, but this exponent decreased when temperature was decreased. A careful analysis showed that the exponent tends towards 1 at low temperature. The dependence of the relaxation time as a function of temperature also changes, the activation energy was 0.3 eV at high temperature and 0.4 eV at low temperature. In this context, it is important to define what we call a low-temperature: following Ref. 5, we denote by L_c the average distance between kinks on a infinite facet: we define the low-temperature regime as that in which $L_c \gg L$ where L is the typical size of our island, large facets are

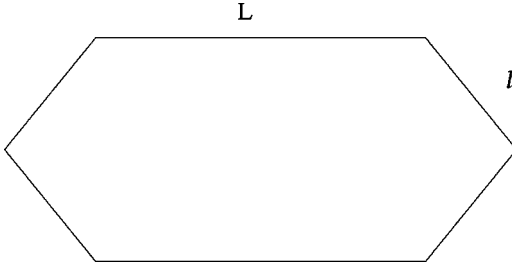


FIG. 1. Configuration of the island we will consider in the qualitative description as well as in the quantitative one.

then visible on the island. It was shown that $L_c = (a/2)\exp(E/2k_bT)$ where a is the lattice spacing.

The behavior of the relaxation time as a function of the temperature and N , the number of particles of the island, can be summed up with two equations corresponding to the high- and low-temperature regimes:

$$t_{relaxation}^{HT} \propto \exp[3E/k_bT]N^2 \text{ for } N \gg L_c^2, \quad (2)$$

$$t_{relaxation}^{LT} \propto \exp[4E/k_bT]N \text{ for } N \ll L_c^2. \quad (3)$$

Replacing the temperature dependent factors by a function of N_c the crossover island size [where $N_c = L_c^2 \propto \exp(E/k_bT)$], these two laws can be expressed as a unique scaling function depending on the rescaled number of particles N/N_c :

$$t_{relaxation} \propto \begin{cases} N_c^5 \left(\frac{N}{N_c}\right)^2 & \text{for } \frac{N}{N_c} \gg 1 \\ N_c^5 \frac{N}{N_c} & \text{for } \frac{N}{N_c} \ll 1 \end{cases},$$

so that the relaxation time⁷ is a simple monotonous function of N/N_c , and the temperature dependence is contained in N_c . We will now focus on the precise microscopic description of the limiting step for relaxation in the low-temperature regime.

II. DESCRIPTION OF THE LIMITING PROCESS AT LOW TEMPERATURE

A. Qualitative description

During relaxation at low temperature, islands are mostly in fully faceted configurations. Let us, for instance, consider an island in a simple configuration given by Fig. 1. When L is larger than l , the island is not in its equilibrium shape (which should be more or less a regular hexagon). To reach the equilibrium shape, matter has to flow from the “tips” of the island (facets of length l in this case) to the large facets L . In this low-temperature regime there are very few mobile atoms at any given time, therefore this mass transfer must be done step by step: the initial step being the nucleation of a “germ” of two bound atoms on a facet of length L and then, the growth of this germ up to a size $L - 1$ due to the arrival of particles emitted from the kinks and corners of the boundary of the island. Thus the germ grows, and eventually completes a new row on the facet.

This simple picture still leaves a basic question unanswered: the relatively faster formation of a new row on a small facet would lead the island further away from its equi-

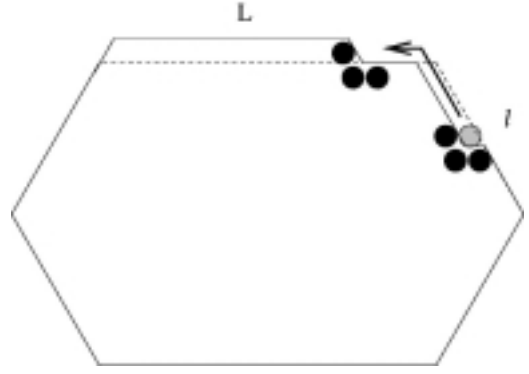


FIG. 2. The total energy of the island does not change when one particle leaves a kink on the small facet to go in the germ on the large facet.

librium shape, and yet, we observe that this never happens. Indeed, sometimes a germ appears on a small facet but it eventually disappears afterwards, whereas the appearance of a germ on a large facet frequently leads to the formation of a new row, taking the island closer to its equilibrium shape.

These observations are at the root of irreversible nature of the relaxation, germs only grow and become stable on the large facet, so the island can only evolve to a shape closer to equilibrium. Yet, there is clearly no local drive for growth on large facets nor any mechanism inhibiting growth on small ones. In order to explain how this irreversibility comes about, we propose the following detailed description of the mechanism of nucleation and of growth of a germ.

First, to create a germ, two atoms emitted from the corners of the island have to encounter on a facet. The activation energy required for this event is obviously independent of whether it occurs on a large facet or on a small facet. Once there is a germ of two atoms on a facet, the total energy of the island *does not* change when a particle is transferred from a kink to the germ (three bonds are broken, and three are created), see Fig. 2. Clearly the same is true if a particle from the germ is transferred to its site of emission or any other kink. Thus germs can grow or decrease randomly without energy variations driving the process. An exception to this occurs if the particle that reaches the germ is the last one of a row on a facet; in that case, the energy of the system decreases by one binding energy E . The island is then in a configuration from which it is extremely improbable to return to the previous configuration. For this to occur, a new germ would have to nucleate (and grow) on the original facet. This event is almost impossible in the presence of the kinks of the first growing germ, which act as traps for mobile atoms. Thus, when a germ nucleates on a facet, it can grow or decrease without changing the energy of the island except if a complete row on a facet disappears, in which case it “stabilizes.”

The scenario above explains why no new rows appear on small facets: when a germ grows on a small facet, since atoms come either from a small or a large facet, no complete row of a facet can disappear during the germ’s growth, and thus the island never decreases its energy. On the other hand when the germ grows on a large facet, the germ might grow or decrease, but if the size of the germ reaches the size of the small facet, the energy of the system will decrease and the

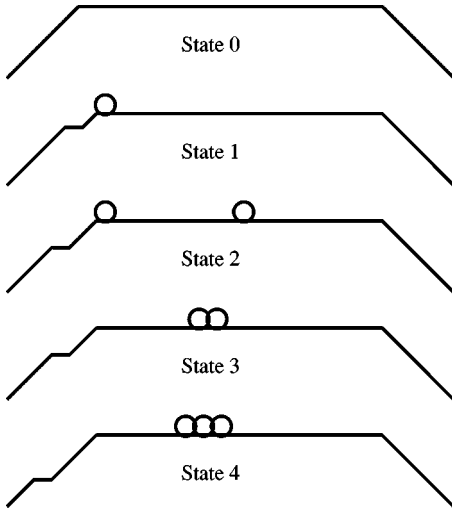


FIG. 3. Outline of the states considered in the Markov chain.

system has almost no chance to go back its previous shape. We believe that this is the microscopic origin of irreversibility in the relaxation of this system. It should be stressed that this scenario for the growth and stabilization of germs is different from usual nucleation theory, where the germ has to overcome a free energy barrier⁸ to become stable.

This microscopic description also shows that the limiting step for this “row by row” relaxation mechanism is actually the formation on a large facet, of a germ of the size of the small facet. This fact allows us to estimate the duration of the limiting step at each stage of the relaxation process.

B. A quantitative description

Based on our description of the process, we propose a scheme for calculating the time required to form a stable germ, i.e., a germ of size l , on a facet of size L . As mentioned above, the appearance of this stable germ is the limiting step for the formation of a new row on that facet.

The idea is to describe the growth of the germ as a succession of different island states, and calculate the probability and the time to go from one state to another in terms of the actual diffusive processes occurring on the island surface. These states form a Markov chain, the future evolution of the system being essentially determined by the state of the system, independently of its previous behavior.

As a further simplification, we consider a simple fully faceted island in an elongated hexagonal shape whose facets are of length L and l , see Fig. 1; moreover, we normalize every length by the lattice spacing a .

The different states we consider are (see Fig. 3 also)

- state 0: there is no particle on the facets;
- state 1: one particle is on one end of a facet L ;
- state 2: two particles are on the facet L : one of them is on one end of the facet, and the other one has diffused from an end;
- state 3: two particles are on the facet L but they are bonded together;
- state 4: three bonded particles are on the facet L ;
- ...
- state n : $n-1$ bonded particles are on the facet L .

The goal of this calculation is to estimate the time to go from state 0 to state $l+1$. We treat the problem as a discrete

time Markov chain. The unit time being τ_2 , the typical time for a particle with two neighbors to move. This time is in fact the smallest relevant time of the system so that the operation of discretization does not affect the results. In the following, the time τ_i is the average time for a particle with i neighbors to move: $\tau_i = \nu_0^{-1} e^{i*E/kT}$. For clarity, we will use the term *time* for the discrete time of the Markov chain, and the term *real time* for the time of physical process. The obvious relation between the two time scales is: *time* = real time/ τ_2 .

We define the parameter $\rho = \tau_2/\tau_3$. In the limit of small temperature, ρ is a very small quantity. Moreover, one can easily check that $\rho = \exp(-E/kT) = 2/L_c^2$ where L_c is the average distance between kinks defined in the first section. So that the condition $L_c \gg L$ (low-temperature regime) could be written as: $\sqrt{\rho}L \ll 1$ or $\rho L \ll 1/L < 1$.

Denote by α_i the probability for the system in state i to stay in the state i the following step, p_i the transition probability for system in state i to go to state $i+1$, and q_i the transition probability for the system to go into state $i-1$. We have now to evaluate the different quantities α_i , p_i , and q_i in terms of the diffusive processes that take place on the island's boundary.

We first evaluate the quantities p_1, q_1 , and α_1 . Let us assume that the states 0 and 2 are absorbent; the average time n_1 needed to leave state 1, corresponds to the average real time a particle stays on a facet starting on one of its edges, which act as traps. Since the particle performs a random walk, this can be readily calculated to be $L\tau_2$. So we should have

$$n_1 = \frac{1}{1 - \alpha_1} = L. \quad (4)$$

Moreover, the probability to go to state 2 is the probability that a new particle leaves a kink and reaches the facet while the first particle is still on the facet, we calculate this probability in Appendix A where we find

$$P = 1 - \left[\frac{2 \sinh[2\sqrt{\rho}(L-1)]}{\sinh[2\sqrt{\rho}L]} - \frac{\sinh(2\sqrt{\rho}(L/2-1))}{\sinh(2\sqrt{\rho}L/2)} \right]. \quad (5)$$

We expand expression Eq. (5) for small ρ keeping the first term:

$$P = 2\rho(L-1) + o(\rho). \quad (6)$$

We could also calculate the probability b_1 , that the system in state 1 eventually reaches state 2 as

$$b_1 = \alpha_1 b_1 + p_1. \quad (7)$$

Thus $b_1 = p_1/(1 - \alpha_1)$, and using $p_1 + \alpha_1 + q_1 = 1$ we find

$$p_1 = \frac{P}{L} \approx 2\rho \frac{L-1}{L} + o(\rho), \quad (8)$$

$$\alpha_1 = 1 - 1/L, \quad (9)$$

$$q_1 = \frac{1}{L} - \frac{P}{L} \approx \frac{1}{L} - 2\rho \frac{L-1}{L} + o(\rho). \quad (10)$$

We can do the same with state 2, knowing that the probability for two particles to stick (state 3) is λ/L , where $\lambda = [(\cosh \pi + 1)/\sinh \pi]\pi$ (the calculation of this probability is carried out in Appendix B). The time to leave state 2 is κL , where κ is a numerical constant given by $\kappa = (4/\pi^2) \sum_{k=1}^{\infty} [1/(1+4k^2)][2-1/(2k+1)]$ (see Appendix C). Thus we obtain

$$p_2 = \frac{\lambda}{\kappa L^2}, \quad (11)$$

$$\alpha_2 = 1 - \frac{1}{\kappa L}, \quad (12)$$

$$q_2 = \frac{1}{\kappa L} - \frac{\lambda}{\kappa L^2}. \quad (13)$$

In order to obtain a chain which can be treated analytically, we assume that the probability to go from state 3 to state 4, is the same as the probability to go from state 4 to state 5 and, in general, that the probabilities to go from state i to state $i+1$ are $p_i = p_{i+1} = p$ for $i \geq 3$. Similarly, we assume that $\alpha_i = \alpha_{i+1} = \alpha$ for $i \geq 3$ and $q_i = q_{i+1} = q$ for $i > 3$.

To calculate the probabilities p, q, α , in Appendix D we have calculated the average real time $t_{p,q,\alpha}$ to go from state i to state $i+1$ assuming the average distance between kinks and the germ is $L/2$: $t_{p,q,\alpha} = L/4 \tau_3 + L(L-2)/4 \tau_2$. Moreover, since $p = q$, we can calculate p, q , and α :

$$p = 2\rho/L - \frac{2(L-2)}{L} \rho^2 + o(\rho^2), \quad (14)$$

$$\alpha = 1 - \frac{4\rho}{L} + \frac{4(L-2)}{L} \rho^2 + o(\rho^2), \quad (15)$$

$$q = 2\rho/L - \frac{2(L-2)}{L} \rho^2 + o(\rho^2). \quad (16)$$

When two particles are bonded on the facet (state 3), the probability to go to state 2 should practically be equal to q , we will assume this to be the case.

So far, we have omitted the possibility that the germ can also nucleate on a small facet l . To take this into account, we have to consider new states:

- state -1 : one particle is on the facet l on one of its edges;
- state -2 : two particles are on the facet l : one of them is on the edge of the facet, and the other has diffused from an edge;
- state -3 : two particles are on the facet l but they are bonded;
- state -4 : three bonded particles are on the facet l ;
- ...
- state $-l$: $l-1$ bonded particles are on the facet l .

As discussed above, if the system arrives to state $-l$, a row on a small row is completed, which is not an absorbent state, and since this row cannot grow any further the system can only go back to state $-l+1$ or stay in state $-l$.

The different probabilities of transition from one state to another in this branch of the chain are the same as the ones

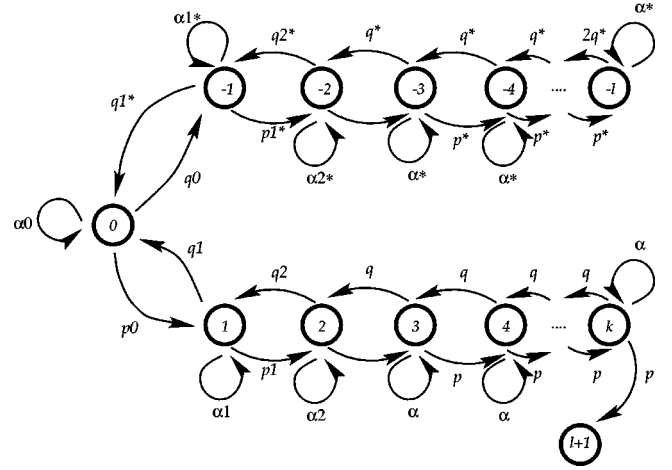


FIG. 4. Diagram of the entire Markov chain with the two branches: the upper one for the germs growing on a small facet and the other one for the germs growing on the large one, state $l+1$ is the only absorbing state.

calculated before, replacing L by l . Thus we have $q_{-i} = p_i(L \Rightarrow l)$, $p_{-i} = q_i(L \Rightarrow l)$, and $\alpha_{-i} = \alpha_i(L \Rightarrow l)$ for $i \geq 1$ except for the state $-l$, where we always have $\alpha_{-l} = \alpha(L \Rightarrow l)$, but, $p_{-l} = 2^* q(L \Rightarrow l)$. In the following, we will use the notation: $p_i^* = p_i(L \Rightarrow l)$, the values of p_i where we have replace L by l .

To complete the calculation, we now have to determine p_0, q_0 and α_0 . The average real time the system stays in state 0, assuming states 1 and -1 are absorbent, is almost $\tau_3/2$ if we take into account that there are two kinks, one at each end of the facet. The probability that the germ nucleates on the facet L is simply $L/(L+2l)$. From this we deduce:

$$p_0 = 2 \frac{L}{L+2l} \rho, \quad (17)$$

$$\alpha_0 = 1 - 2\rho, \quad (18)$$

$$q_0 = 2 \frac{2l}{L+2l} \rho. \quad (19)$$

The diagram of the entire Markov chain is then given by Fig. 4. And we will calculate the time to go from state 0 to state $l+1$.

The state $l+1$ is absorbent (as discussed above, when the size of the germ reaches l on a large facet, the system cannot go back to the initial state). Let us call n_i the average time to go from state i to state $l+1$. We can write

$$n_{-l} = 1 + 2q^* n_{-l-1} + \alpha^* n_{-l}, \quad (20)$$

$$n_{-k} = 1 + q^* n_{-k-1} + \alpha^* n_{-k} + p^* n_{-k+1}, \quad (21)$$

$$\text{with } 3 \leq k \leq l \quad (22)$$

...

$$n_{-2} = 1 + q_2^* n_{-1} + \alpha_2^* n_{-2} + p_2^* n_{-3}, \quad (23)$$

$$n_{-1} = 1 + q_1^* n_0 + \alpha_1^* n_{-1} + p_1^* n_{-2}, \quad (24)$$

$$n_0 = 1 + q_0 n_{-1} + \alpha_0 n_0 + p_0 n_1, \quad (25)$$

$$n_1 = 1 + q_1 n_0 + \alpha_1 n_1 + p_1 n_2, \quad (26)$$

$$n_2 = 1 + q_2 n_1 + \alpha_2 n_2 + p_2 n_3 \quad (27)$$

...

$$n_k = 1 + q_k n_{k-1} + \alpha_k n_k + p_k n_{k+1}, \quad (28)$$

$$\text{with } 3 \leq k \leq l-1. \quad (29)$$

The boundary condition for this process is $n_{l+1} = 0$. The calculation of n_0 is quite straightforward but tedious, it is carried out in Appendix E. We find that in the limit of small temperatures, the typical real time needed to nucleate a germ of size l on a facet of size L is given by

$$\tau(L, l) \approx \frac{\tau_3^2}{\tau_2} \frac{(L+2l)}{4L(L-1)} \left[\left(\frac{L}{\lambda} - 1 \right) (l-1) + 1 \right], \quad (30)$$

where we have kept only the most relevant term at low temperatures.

III. ESTIMATION OF THE RELAXATION TIME

Scaling laws

In this section we calculate the typical time required for an island to relax from an initial out of equilibrium shape. We assume that at all times, the instantaneous shape of the island can be characterized by the lengths L and l of its long and short facets, respectively. Then, following the discussion in the previous sections, a new row of particles will appear on a long facet after a time $\tau(L, l)$. Thus, calling $v(L)$ the normal speed of the large facet and taking the particle size as our unit distance, we have

$$v(L) \approx \frac{1}{\tau(L, l)} \approx \frac{4\tau_2 L(L-1)}{\tau_3^2 (L+2l) \left[\left(\frac{L}{\lambda} - 1 \right) (l-1) + 1 \right]}. \quad (31)$$

The scaling properties of the relaxation time can be deduced by noticing that the length scales involved scale as $N^{1/2}$, where N is the number of atoms of the island. Thus we renormalize the lengths by $x \rightarrow x' = N^{-1/2}x$. Then, to scale out the size dependence as N grows, one must rescale time by $t \rightarrow t' = tN^{-1}$. This is the result obtained in Ref. 5: at low temperature, the relaxation time is proportional to the number of the atoms of the island. But, as we expect our results for the time required to complete a row at each stage, as given in Eq. (E10), to be relatively accurate, we can go beyond the scaling properties and use it to calculate numerically the time required for the complete relaxation process, including the corrections arising from the lower-order terms.

In what follows, we establish the differential equations which permit the calculation of the full relaxation time of an island. As mentioned above, we still consider the simple island of Fig. 1, where $v(L)$ is the normal speed of the facet L , and $v(l)$ that of the facet l . We now consider L and l as continuous variables, which considerably simplifies the calculation.

Conservation of the matter imposes the relation

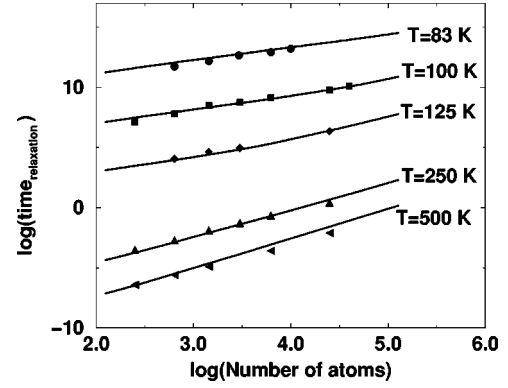


FIG. 5. Size dependence of the relaxation time for different temperatures in log-log bases. Filled points have been obtained by Monte Carlo simulations whereas the solid lines have been obtained by integration of the system (35) and (36). The agreement of the two analyses is almost perfect.

$$Lv(L) + 2lv(l) = 0. \quad (32)$$

Moreover, we can find geometric relations between $L, l, v(L), v(l)$:

$$v(L) = \sqrt{3}/2 \frac{dl}{dt}, \quad (33)$$

$$v(l) = \sqrt{3}/4 \left(\frac{dl}{dt} + \frac{dL}{dt} \right). \quad (34)$$

So finally we find

$$\frac{dl}{dt} = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{\tau(L, l)}, \quad (35)$$

$$\frac{dL}{dt} = -\frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{L}{l} + 1 \right) \frac{1}{\tau(L, l)}. \quad (36)$$

To integrate these equations numerically: we use Eq. (E10), and for p_1, q_1 , and α_1 the exact estimation using Eq. (A9), as well as the explicit values of the quantities q_i, α_i , and p_i we have found: Eqs. (11)–(19). We start the integration from an island of aspect ratio of $R=10$, and stop it when the aspect ratio is $R=1.2$. Aspect ratios are explicitly calculated as

$$R = \frac{r_x}{r_y}, \quad (37)$$

$$r_x^2 = \frac{1}{S} \int \int_{\text{Island Surface}} (x - x_G)^2 dx dy, \quad (38)$$

$$r_y^2 = \frac{1}{S} \int \int_{\text{Island Surface}} (y - y_G)^2 dx dy, \quad (39)$$

$$S = \int \int_{\text{Island Surface}} dx dy, \quad (40)$$

where x_G and y_G give the position of the center of gravity of the island. We report in Fig. 5 the relaxation time as a function of N , the number of particles of the island in a log-log

plot. We find a good quantitative agreement between the simulations and our predictions except at the highest temperatures (see below).

IV. SUMMARY AND DISCUSSION

We have considered the shape evolution of two-dimensional islands as a result of the nucleation of a germ on a facet which then grows or decreases due to single-particle processes. Then we recognized that the disappearance of a complete row is responsible for the stabilization of the germ, and that this is only feasible for germs growing on the large facets. This gives rise to an overall flux of particles from the small facets to the large facets which leads the shape of the island irreversibly towards equilibrium. Based on this description, we have recast the formation of stable germs, which is the limiting step for relaxation, into a Markov chain in which the transition probabilities are calculated in terms of the underlying diffusive processes taking place on the island's boundary. Solving this chain yields an estimate of the time of formation of a new row at each stage of the relaxation. Integrating our results we can obtain the relaxation time for the evolution of an island from an aspect ratio of 10 to an aspect ratio of 1.2, as a function of temperature and island size. Our results have a rather good quantitative agreement with those obtained from direct simulations of the system. At higher temperatures, multiple nucleation processes, the presence of many mobile particles on the island's boundary and the failure of our hypothesis $L_c \gg L$ (Sec. II B) invalidate our picture and the relaxation becomes driven by the coarsened grained curvature of the boundary, which leads to Mullins classical theory.

The description of the simple model considered in this work is certainly not exact and there are other effects that could be taken into account. Perhaps the most important effect we have overstepped at low temperatures, is related to our assumption that after the germ stabilizes a single new row is formed on the large facet. The differential equations for the evolution of the island were derived from this assumption. It is clear that this is not correct: Our estimation of the time required to stabilize a germ starts from a fully faceted configuration, and once a complete row on a small facet disappears the germ becomes stable and a full row on the large facet can be formed. Once this row is finished, it is very unlikely that the island will be in a fully faceted configuration again, leaving at least an extra kink on the boundary. This gives rise to extra sources and traps for mobile particles, which might have affected the relaxation rate. Another issue is our characterization of the faceted island with only two facets sizes: a more detailed characterization may be relevant especially in the early stages of relaxation. It is clear that more accurate models for specific systems can also be constructed. These could take into account the dependence of the edge-diffusion coefficients on the orientation of the facet, as well as the dependence of emission rates on the local geometry. Such dependences have been studied, for example, by Ref. 9. In terms of the elements of description we use, inclusion of these effects would be achieved by changing the values of τ_2 (diffusion time) and τ_3 (emission time from kinks and corners) depending on the orientation of the facets involved in each event. Thus the nucleation time

would depend on the facet upon which it happens. Such a dependence of the nucleation time may drive the island toward a nonregular hexagon equilibrium shape,¹⁰ and would reproduce the phenomenology of a larger variety of materials. These changes will affect the temperature dependent prefactors in our results, as these depend on the temperature through τ_2 and τ_3 . However, the size dependence of the nucleation time and of the relaxation time, which is where the departure from Mullin's theory is evidenced, would stay the same.

From a more general point of view, only the diffusion of particles along the perimeter of islands has been taken into account in this work. In real systems, other mechanisms can contribute to the transport of the matter which leads to relaxation: volume diffusion and transport through the two-dimensional gas of particle surrounding the island. Volume diffusion is usually a much slower process than the other two, and can usually be neglected safely. On the other hand, it is well known that edge diffusion is more efficient for short trips whereas transport through the 2D gas is faster on long distances. Following Pimpinelli and Villain in Ref. 4 (p. 132), a characteristic length r_1 beyond which edge diffusion is less efficient than transport through the gas can be evaluated: $r_1 \approx \sqrt{D_s \tau_v}$ where D_s is the edge diffusion coefficient and $1/\tau_v$ the probability per unit time a given particle leaves the island. So that our assumptions should be valid for islands with a number N of particles such that $N \ll D_s \tau_v$. Since the activation energy for edge diffusion is smaller than the activation energy for evaporation, r_1 is a decreasing quantity with temperature, and we expect r_1 to be very large at low temperature. Thus, this mechanism is essentially irrelevant in the description of the evolution of nanometer structures at low temperatures. Moreover, recent experimental results¹¹ have shown that supported Ag two-dimensional islands relax via atomic diffusion on the island perimeter, without significant contribution from exchange with the two-dimensional gas.

Finally, our results are to be compared with a recent theoretical study¹² concerning the relaxation of three-dimensional crystallites. This study also points out two relaxation regimes as a function of temperature. At high temperature the relaxation scales in accordance with the results derived from Mullins' theory, whereas at low temperature the relaxation time becomes an exponential function of the size of the crystallites. So that the effects of lowering the temperature are qualitatively different for two-dimensional and three-dimensional crystallites: In two dimensions, lowering the temperature decreases the strength of the dependence of the relaxation time as a function of the size of the crystallites (as it crosses over from a N^2 dependence to a N dependence), whereas it increases this the strength in three dimensions. In both cases, the limiting step is the nucleation of a germ on a facet: a unidimensional germ in two dimensions, and a two-dimensional germ in three dimensions. The difference stems from the fact that in the two-dimensional case, the activation energy for the creation of the germ does not depend on the size of the island, it is always constant, $4E$, and it stabilizes when a row on a small facet has been removed. In the three-dimensional case, this activation energy depend on the size of the crystallite. The transfer of a particle from a tip of the crystallite to the germ

has a gain in volume energy (depending on the size of the islands) and a loss in edge energy of the germ (depending on the size of the germ). Summing these two terms, an energy barrier proportional to the size of the crystallite appears for the creation of a stable germ. The exponential behavior of the relaxation time as a function of N is a consequence of this energy barrier dependence. Finally, we believe that the overall picture presented here, while still oversimplified, seems to be complete enough to provide a general picture of the processes leading to the shape relaxation of two-dimensional islands at low temperatures.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge useful discussions with P. Jensen, J. Wittmer, and F. Nicaise. H.L. also acknowledges partial financial support from CONACYT and DGAPA-UNAM, and is thankful with Univ. Claude Bernard, Lyon 1, for the invitation during which part of this work was done.

APPENDIX A: CALCULATION OF THE PROBABILITY TO HAVE TWO PARTICLES ON THE FACET

We calculate the probability P of having two particles on a facet with absorbing boundaries, knowing that at time $t = 0$, one particle is on one edge of the facet (abscissa 1), and that the other particle can appear on the facet with a probability per unit time $1/\tau$. Relatively to our Markov chain, this probability is the probability the system in state 1 eventually reaches state 2.

We denote by $S(x, t)$ the probability that a particle on the facet at position x at time $t = 0$ is still on the facet at time t . Then, $S(x, t)$ satisfies the usual diffusion equation

$$\frac{\partial S(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 S(x, t)}{\partial x^2}. \quad (\text{A1})$$

This equation is to be solved with the conditions: $S(x, 0) = 1$ for every $x \in]0, L[$ (i.e., we are sure to find the particle on the facet at time $t = 0$), $S(0, t) = S(L, t) = 0$ for every t (i.e., the boundaries sides of the facet are absorbent). The solution of Eq. (A1) is

$$S(x, t) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{4}{(2n+1)\pi} \sin\left(\frac{(2n+1)\pi x}{L}\right) e^{-[D\pi^2(2n+1)^2 t]/L^2}. \quad (\text{A2})$$

To take into account the appearance of particles on the facet, we assume the process to be Poissonian so that the probability to have a particle appearing at time t is $(1/\tau)e^{-t/\tau}$. Thus the probability P that two particles are on the facet is

$$P = \int_0^\infty \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} S(x, t) dt. \quad (\text{A3})$$

To take into account that particles can appear on the facet on both ends, we take $\tau = \tau_3/2$, which holds at low temperatures. This leads to the expression

$$P = \frac{4\delta^2}{\pi} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{2n+1} \frac{\sin[(2n+1)\chi]}{\delta^2 + (2n+1)^2}, \quad (\text{A4})$$

where

$$\delta^2 = \frac{2L^2}{D\pi^2\tau_3}, \quad (\text{A5})$$

$$\chi = \frac{\pi x}{L}. \quad (\text{A6})$$

Using the formula¹³

$$\zeta(\delta, \chi) = \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\cos(k\chi)}{\delta^2 + k^2} = \frac{\pi}{2\delta} \frac{\cosh[\delta(\pi - \chi)]}{\sinh(\delta\pi)} - \frac{1}{2\delta^2} \quad (\text{A7})$$

we have

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{2n+1} \frac{\sin[(2n+1)\chi]}{\delta^2 + (2n+1)^2} \\ &= \int_0^\chi \left[\zeta(\delta, \chi') - \frac{1}{4} \zeta(\delta/4, 2\chi') \right] d\chi'. \end{aligned} \quad (\text{A8})$$

So that, using Eqs. (A5) and (A6), we finally find the following expression for P :

$$P = 1 - \left[\frac{2 \sinh[2\sqrt{\rho}(L-1)]}{\sinh[2\sqrt{\rho}L]} - \frac{\sinh(2\sqrt{\rho}(L/2-1))}{\sinh(2\sqrt{\rho}L/2)} \right], \quad (\text{A9})$$

where $\rho = \tau_2/\tau_3$, and we have taken $x = 1$ (the initial particle on the face is at position 1 at time $t = 0$). We can expand expression Eq. (A9) for small ρ keeping the first term

$$P = 2\rho(L-1) + o(\rho). \quad (\text{A10})$$

APPENDIX B: PROBABILITY THAT TWO PARTICLES STICK ON THE FACE

In this part we evaluate the probability P_Δ that two particles stick on a facet with absorbing boundaries, knowing that at time $t = 0$, one particle is on one end of the facet, and the other is at a position x_0 on the face. This problem can be mapped to a 2D problem in which, at time t , the first particle is at position y , and the second particle is at position x . This virtual particle moves diffusively in a square of side L ; starting from position (x_0, a) (a is the lattice spacing). The quantity we are looking for is the probability for this virtual particle to reach the diagonal $y = x$ of the square. Thus we can consider the motion of the virtual particle in the triangle $0 \leq x \leq y \leq L$. We call $D(x, y)$ the probability that a virtual particle starting at time $t = 0$ from (x, y) leaves the triangle by the diagonal, $V(x, y)$ the probability that this particle leaves the triangle by its vertical side, and $H(x, y)$ the probability that this particle leaves the triangle by its horizontal side. We use here a continuous description: the discrete problem being far too difficult. It can be easily seen that D , V , and H satisfy Laplacian equations

$$\Delta D(x,y)=0, \quad \Delta V(x,y)=0, \quad \Delta H(x,y)=0 \quad (\text{B1})$$

with the conditions

$$D(x,x)=1, \quad D(x,0)=0, \quad D(0,y)=0, \quad (\text{B2})$$

$$V(x,x)=0, \quad V(x,0)=0, \quad V(L,y)=1, \quad (\text{B3})$$

$$H(x,x)=0, \quad H(x,0)=1, \quad H(0,y)=0 \quad (\text{B4})$$

$$\text{for } \forall x \in [0,L] \quad \text{and} \quad \forall y \in [0,L],$$

and, moreover, we should have

$$D(x,y)+V(x,y)+H(x,y)=1, \quad (\text{B5})$$

which states that the particle is sure to leave the triangle since all sides are absorbent. Instead of calculating directly $D(x,y)$, we will calculate $V(x,y)$ and $H(x,y)$.

We first calculate $V_{\square}(x,y)$ and $H_{\square}(x,y)$ which are the probability that one Brownian particle in a square with absorbing sides, respectively, leaves the square by the vertical side $x=L$ and by the horizontal side $y=0$. So we have

$$\Delta V_{\square}(x,y)=0, \quad \Delta H_{\square}(x,y)=0 \quad (\text{B6})$$

with boundary conditions

$$V_{\square}(x,L)=0, \quad V_{\square}(x,0)=0, \quad (\text{B7})$$

$$V_{\square}(0,y)=0, \quad V_{\square}(L,y)=1, \quad (\text{B8})$$

$$H_{\square}(L,y)=0, \quad H_{\square}(0,y)=0, \quad (\text{B9})$$

$$H_{\square}(x,0)=1, \quad H_{\square}(x,L)=0 \quad (\text{B10})$$

$$\text{for } \forall x \in [0,L] \quad \text{and} \quad \forall y \in [0,L].$$

The solution of Eq. (B6) with these conditions is

$$H_{\square}(x,y)=\frac{4}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\sin \frac{(2m+1)\pi x}{L}}{2m+1} \frac{\sinh \frac{(2m+1)\pi(L-y)}{L}}{\sinh(2m+1)\pi}, \quad (\text{B11})$$

$$V_{\square}(x,y)=\frac{4}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\sin \frac{(2m+1)\pi y}{L}}{2m+1} \frac{\sinh \frac{(2m+1)\pi x}{L}}{\sinh(2m+1)\pi}. \quad (\text{B12})$$

One now can deduce the values of $V(x,y)$ and $H(x,y)$ of our initial problem with a superposition of solutions to impose the condition $V(x,x)=0$ and $H(x,x)=0$:

$$V(x,y)=V_{\square}(x,y)-V_{\square}(y,x), \quad (\text{B13})$$

$$H(x,y)=H_{\square}(x,y)-H_{\square}(y,x). \quad (\text{B14})$$

Using Eqs. (B5), (B13), (B14), (B11), and (B12), we finally find an expression for $D(x_0,a)$:

$$D(x_0,a)=1-\frac{4}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\sin \frac{(2m+1)\pi a}{L}}{2m+1} \left[\frac{\sinh \frac{(2m+1)\pi x_0}{L} - \sinh \frac{(2m+1)\pi(L-x_0)}{L}}{\sinh(2m+1)\pi} \right] \\ - \frac{4}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\sin \frac{(2m+1)\pi x_0}{L}}{2m+1} \left[\frac{\sinh \frac{(2m+1)\pi(L-a)}{L} - \sinh \frac{(2m+1)\pi a}{L}}{\sinh(2m+1)\pi} \right].$$

We now have to calculate the probability that the second particle is at position x_0 when the other one appears on the facet. We denote this probability $P(x_0)$. Then the probability we are looking for is simply

$$P_{\Delta}=\int_0^L D(x_0,a)P(x_0)dx_0. \quad (\text{B15})$$

We are actually able to calculate the exact probability $P(x_0)$, but then we are not able to find a simple expression for P_{Δ} , so we prefer to make the following approximation: In the limit of small temperature, the typical time needed for a particle to appear on the facet is about τ_3 , which is long compared to the typical time a particle lasts on the facet (about $L\tau_2$ for a particle that starts near the edge). Thus, to a good approximation, the probability $P(x_0)$ has reached its stationary value. Taking into account only the first term of the series, we have

$$P(x_0)=\frac{\pi}{2L}\sin \frac{\pi x_0}{L}. \quad (\text{B16})$$

With this expression Eq. (B15) becomes easy to calculate and we find

$$P_{\Delta}=1-\frac{\sinh \frac{\pi(L-a)}{L} - \sinh \frac{\pi a}{L}}{\sinh \pi} \quad (\text{B17})$$

$$=\left(\frac{\cosh \pi + 1}{\sinh \pi}\right) \frac{\pi a}{L} - \frac{\pi^2 a^2}{2L^2} + o(1/L^2). \quad (\text{B18})$$

So that we find that the leading term of P_{Δ} is proportional to $1/L$. We write this as

$$P_{\Delta} = \lambda \frac{1}{L} + o(1/L^2) \quad (\text{B19})$$

$$\text{with } \lambda = \left(\frac{\cosh \pi + 1}{\sinh \pi} \right) \pi. \quad (\text{B20})$$

APPENDIX C: CALCULATION OF THE TIME TO LEAVE STATE 2

We calculate in this part the average time $\langle \tau \rangle$ for two particles on the facet either to bond, or either one of them to reach the boundary. This time corresponds to the time the system stays in state 2 in the Markov chain. Using the description of Appendix B with the virtual particle in the triangle, we are looking for the average time this particle needs to leave the triangle.

Let us call $S(x_0, y_0, t)$ the survival probability: i.e., the probability a particle starting at (x_0, y_0) at time $t=0$ is still in the triangle at time t . The average time $\langle \tau(x_0, y_0) \rangle$ the particle stays in the triangle is given by

$$\langle \tau(x_0, y_0) \rangle = \int_0^{\infty} S(x_0, y_0, t) dt. \quad (\text{C1})$$

Moreover, calling $P_{\Delta}(x, y, x_0, y_0, t)$ the probability that one particle starting at (x_0, y_0) at time $t=0$ is at position (x, y) at time t , we have

$$S(x_0, y_0, t) = \int \int_{\Delta} P_{\Delta}(x, y, x_0, y_0, t) dx dy. \quad (\text{C2})$$

Finally, we are only interested in $\langle \tau(x_0, 1) \rangle$ since we know that our virtual particle starts at (x_0, a) , so we have to average the time $\langle \tau(x_0, 1) \rangle$ over all values x_0 . To do this we use the approximate distribution given in Eq. (B16):

$$\langle \tau \rangle = \int_0^L P(x_0) \langle \tau(x_0, 1) \rangle dx_0. \quad (\text{C3})$$

So finally, using Eqs. (C1)–(C3), we need to evaluate

$$\langle \tau \rangle = \int_0^L \int_0^{\infty} \int \int_{\Delta} P(x_0) P_{\Delta}(x, y, x_0, 1, t) dx dy dt dx_0. \quad (\text{C4})$$

We now have to calculate $P_{\Delta}(x, y, x_0, 1, t)$. As before, we find the solution in a square, and then by superposition, we deduce the solution in the triangle:

$$P_{\Delta}(x, y, x_0, 1, t) = P_{\square}(x, y, x_0, 1, t) - P_{\square}(x, y, 1, x_0, t), \quad (\text{C5})$$

$$P_{\square}(x, y, x_0, 1, t) = \frac{4}{L^2} \sum_{m, n=1}^{\infty} \sin \frac{m \pi x_0}{L} \sin \frac{n \pi}{L} \times \sin \frac{m \pi x}{L} \sin \frac{n \pi y}{L} e^{-[D(m^2 + n^2) \pi^2 t]/L^2}. \quad (\text{C6})$$

We find $\langle \tau \rangle$ integrating Eq. (C4) using Eqs. (C5) and (C6) over x_0 first, and then over x and y , and finally over t , we find

$$\langle \tau \rangle = \frac{L^2}{D \pi^3} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{1 + 4k^2} \sin \frac{2k \pi}{L} \left[\frac{2}{k} - \frac{1}{k(2k+1)} \right]. \quad (\text{C7})$$

We are interested in the leading term as $L \rightarrow \infty$, so let us define a function $f(u)$ by

$$f(u) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{1 + 4k^2} \sin(ku) \left[\frac{2}{k} - \frac{1}{k(2k+1)} \right]. \quad (\text{C8})$$

$f(u)$ is a normally convergent series, so that

$$\frac{df(u)}{du} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{1 + 4k^2} \cos(ku) \left[2 - \frac{1}{(2k+1)} \right] \quad (\text{C9})$$

$$\xrightarrow{u \rightarrow 0} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{1 + 4k^2} \left[2 - \frac{1}{(2k+1)} \right] \quad (\text{C10})$$

which is also convergent. The second term of the development is of order u^2 or smaller, so that integrating Eq. (C10), and using it in Eq. (C7), we find

$$\langle \tau \rangle = \frac{2L}{D \pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{1 + 4k^2} \left[2 - \frac{1}{(2k+1)} \right] + O(1/L). \quad (\text{C11})$$

Thus $\langle \tau \rangle$ is proportional to L , and we write

$$\langle \tau \rangle = \kappa L \tau_2 + O(1/L) \quad (\text{C12})$$

$$\text{with } \kappa = \frac{4}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{1 + 4k^2} \left[2 - \frac{1}{(2k+1)} \right]. \quad (\text{C13})$$

APPENDIX D: CALCULATION OF THE TIME A PARTICLE NEEDS TO GO TO CENTER OF THE FACET

We now calculate the average real time $t_{p,q,\alpha}$ to go from state i to state $i+1$ assuming the average distance between the kinks or corners from which particles are emitted and the germ is $L/2$. This again can be posed as a Markov chain where

- state 0: no particle is on the facet;
- state 1: one particle coming from a kink is in position 1 on the facet;
- state 2: the particle is at position 2;
- ...
- state k : the particle is at position k ; and state $L/2$ is absorbent.

Again we use τ_2 as the unit time. Using the same definition for the quantities p_i , q_i , and α_i as in the main text, we have

$$p_i = 1/2, \quad (\text{D1})$$

$$\alpha_i = 0, \quad (\text{D2})$$

$$q_i = 1/2, \quad (\text{D3})$$

with $i \geq 1$.

To calculate p_0 and α_0 we know that the real time an atom needs to leave a kink is τ_3 , and as there are two kinks at the ends of the facet, $\tau_3/2$ is, to a good approximation, the average time to leave state 0. Thus that we find

$$p_0 = 2\rho, \quad (\text{D4})$$

$$\alpha_0 = 1 - 2\rho. \quad (\text{D5})$$

Calling n_i the average time to go from state i to the absorbent state $L/2$, we have the equations

$$n_0 = 1 + \alpha_0 n_0 + p_0 n_1, \quad (\text{D6})$$

$$n_k = 1 + \frac{n_{k-1}}{2} + \frac{n_{k+1}}{2}, \quad (\text{D7})$$

$$\text{with } k \geq 1,$$

$$n_{L/2} = 0, \quad (\text{D8})$$

and $n_{L/2} = 0$. Summing Eqs. (D7) from $k=1$ to j , and then from $j=1$ to $L/2-1$, and using Eq. (D8), one finds

$$n_1 = \frac{L-2}{L} n_0 + \frac{L-2}{2}, \quad (\text{D9})$$

and Eq. (D6) permits to obtain n_0

$$n_0 = \frac{L}{2\rho_0} + \frac{L(L-2)}{4}. \quad (\text{D10})$$

Going back to real time, one finds the average time τ a particle needs to leave a kink and reach the center of the facet is

$$t_{p,q,\alpha} = \frac{L}{4} \tau_3 + \frac{L(L-2)}{4} \tau_2. \quad (\text{D11})$$

APPENDIX E: CALCULATION OF n_0

To carry out the calculation, we can first calculate the n_k for $k \geq 1$. Noting that $p=q$, we have from Eq. (28)

$$(n_{k+1} - n_k) = (n_k - n_{k-1}) - 1/p, \quad (\text{E1})$$

so that summing from $k=4$ to j , and then from $j=4$ to l , and using $n_{l+1} = 0$, we find

$$(l-1)n_3 = (l-2)n_2 + 1/p \left(\frac{(l-2)(l-1)}{2} \right). \quad (\text{E2})$$

Inserting this result in Eq. (27) we find n_2 as a function of n_1 , in the same way, using Eq. (26), one can deduce the equation for n_1 :

$$n_1(1 - \alpha_1 - p_1 B) = 1 + p_1 A + q_1 n_0, \quad (\text{E3})$$

where

$$A = \frac{1 + \frac{p_2}{p} \frac{l-2}{2}}{1 - \alpha_2 - p_2 \frac{l-1}{2}}, \quad (\text{E4})$$

$$B = \frac{q_2}{1 - \alpha_2 - p_2 \frac{l-1}{2}}. \quad (\text{E5})$$

$$(\text{E6})$$

We now calculate the case $k < 0$. Calling $m_j = n_{-j}$ for every j , and summing Eq. (21) from j to $z-1$, one finds

$$m_z - m_{z-1} = m_j - m_{j-1} - \frac{z-j}{p^*}, \quad (\text{E7})$$

and Eq. (20) yields $m_l - m_{l-1} = 1/2p^*$. Using this in Eq. (E7) and taking $j=3$, one finds

$$m_3 - m_2 = \frac{l-3}{p^*} + \frac{1}{2p^*}. \quad (\text{E8})$$

Using Eqs. (23) and (24), one finds

$$n_{-1} = \frac{1}{q_1^*} + \frac{p_1^*}{q_1^* q_2^*} + \frac{p_1^* p_2^*}{q_1^* q_2^* p^*} (l-5/2) + n_0. \quad (\text{E9})$$

One can now obtain the value of n_0 from Eqs. (E3), (E9), and (25):

$$p_0 \left(1 - \frac{q_1}{1 - \alpha_1 - p_1 B} \right) n_0 = 1 + p_0 \frac{1 + p_1 A}{1 - \alpha_1 - p_1 B} + q_0 \left(\frac{1}{q_1^*} + \frac{p_1^*}{q_1^* q_2^*} + \frac{p_1^* p_2^*}{q_1^* q_2^* p^*} (l-5/2) \right). \quad (\text{E10})$$

Then, using Eqs. (8)–(19) we can calculate A and B :

$$A = \frac{L}{4\rho} \frac{(l-1)(l-2)}{\left(\frac{L}{\lambda} - 1 \right) (l-1) + 1} + \frac{\frac{\kappa}{\lambda} L^2 (l-1) + \frac{L(L-2)(l-2)(l-1)}{4}}{\left(\frac{L}{\lambda} - 1 \right) (l-1) + 1} + o(1),$$

$$B = 1 - \frac{1}{\left(\frac{L}{\lambda} - 1 \right) (l-1) + 1}.$$

And finally, the expression of n_0 is

$$n_0 = \frac{1}{\rho^2} \frac{(L+2l)}{4L(L-1)} \left[\left(\frac{L}{\lambda} - 1 \right) (l-1) + 1 \right] + O(1/\rho). \quad (\text{E11})$$

We report here only the leading term: the expressions of the quantities p_i, q_i , and α_i permit us to calculate n_0 up to order

1, but these terms are truly ugly and it does not seem relevant to give them here.

Going back to real time, we find that the time $\tau(L, l)$ to nucleate a new row on a facet is given by

$$\tau(L, l) = \frac{\tau_3^2}{\tau_2} \frac{(L+2l)}{4L(L-1)} \left[\left(\frac{L}{\lambda} - 1 \right) (l-1) + 1 \right] + O(\tau_3). \quad (\text{E12})$$

¹M. Lagally, Phys. Today **46**(11), 24 (1993), and references therein; H. Gleiter, Nanostruct. Mater. **1**, 1 (1992); Z. Zhang and M. G. Lagally, Science **276**, 377 (1997).

²P. Jensen, Rev. Mod. Phys. **71**, 1695 (1999), and references therein.

³P. Nozières, in *Solids Far from Equilibrium*, edited by C. Godrèche (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).

⁴A. Pimpinelli and J. Villain, *Physics of Crystal Growth* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).

⁵P. Jensen, N. Combe, H. Larralde, J. L. Barrat, C. Misbah, and A. Pimpinelli, Eur. Phys. J. B **11**, 497 (1999).

⁶C. Herring, *Physics of Powder Metallurgy*, edited by W. E. Kingston (McGraw-Hill, New York, 1951); C. Herring, Phys. Rev. **82**, 87 (1951); W.W. Mullins, J. Appl. Phys. **28**, 333 (1957); **30**, 77 (1959); F. A. Nichols and W. W. Mullins, *ibid.* **36**, 1826 (1965); F. A. Nichols, *ibid.* **37**, 2805 (1966).

⁷This formulation of the relaxation time as a function of N/N_c permits us to resolve the apparent paradox mentioned in Ref. 5. Namely, that extrapolating the low-temperatures regime to higher temperatures, one could infer that large islands would

relax faster at high temperature than at low temperature. The curve $\log(t_{\text{relaxation}})$ as a function of $\log(N)$ at a given temperature T_1 is obtained by translation of the curve at temperature T_0 by a vector $N_c(T_1)/N_c(T_0)(\frac{1}{5})$. Since the slope of this translation is greater than the slopes of $\log(t_{\text{relaxation}})$ as a function of $\log(N)$, thus two curves at different temperatures can not cross each other.

⁸See, for example, J. Langer, in *Solids Far from Equilibrium* (Ref. 3).

⁹R. Ferrando and G. Tréglia, Phys. Rev. B **50**, 12 104 (1994).

¹⁰T. Michely, M. Hohage, M. Bott, and G. Comsa, Phys. Rev. Lett. **70**, 3943 (1993).

¹¹C. R. Stoldt, A. M. Cadilhe, C. J. Jenks, J.-M. Wen, J. W. Evans, and P. A. Thiel, Phys. Rev. Lett. **81**, 2950 (1998).

¹²N. Combe, P. Jensen, and A. Pimpinelli, Phys. Rev. Lett. **85**, 110 (2000).

¹³I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series, and Products*, edited by Alan Jeffrey (Academic Press, San Diego, 1994), p. 47.

Nanoscale Self-Organization Using Standing Surface Acoustic Waves

Christophe Taillan, Nicolas Combe, and Joseph Morillo

Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales, CNRS UPR 8011, 29 rue J. Marvig, BP 94347, 31055 Toulouse cedex 4, France and Université de Toulouse; UPS; F-31055 Toulouse, France

(Received 25 June 2010; published 18 February 2011)

The diffusion of an adatom on a substrate submitted to a standing surface acoustic wave is theoretically studied. By performing large scale molecular dynamic simulations, we show that the wave dynamically structures the substrate by encouraging the presence of the adatom in the vicinity of the maximum displacements of the substrate. Using an analytical model, we explain this feature introducing an effective potential induced by the wave. Applied in an atomic deposition experiment, this dynamic structuring process should govern the nucleation sites distribution opening the route to accurately control the self-organization process at the nanoscale.

DOI: [10.1103/PhysRevLett.106.076102](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.076102)

PACS numbers: 68.35.Fx, 05.65.+b, 68.35.Iv

Besides industries that resort to many stages in the fabrication of microelectronic devices [1], many laboratories try to benefit from the self-organizing properties of materials at the nanoscale. Atomic self-organization approaches, especially during molecular beam epitaxy of semiconductors, are usually based on the elastic and/or structural properties of deposited and substrate materials: (i) the Stranski-Krastanov growth mode approach relies on the competition between surface and elastic energy to induce a 3D growth but provides a limited control of the self-organization [2]; (ii) in the technically delicate buried dislocation network approach, the self-organization is driven by the induced strain field at the free surface substrate [3]; (iii) the growth on prepatterned substrate surfaces has also been investigated but requires an expensive substrate preparation [4].

We propose here an alternative approach: the dynamic substrate structuring effect. At the macroscopic scale, a sand bunch can be organized on a drum by exciting one of its membrane modes of vibration. The vibrating drumhead is structured by the nodes and antinodes of vibration, which yield the self-organized behavior of the sand grains [5]. The efficiency of such an approach, though experimentally performed at the mesoscale [6,7] has never been evidenced nor investigated at the nanoscale.

We propose to use a standing surface acoustic wave (SSAW) at the surface of a substrate to control the adatoms diffusion in any atomic deposition process. The SSAW wavelengths of interest will be typically of the order of few to hundred nanometers (nm). Using atomic scale molecular dynamic simulations, we demonstrate the existence of this dynamic structuring effect induced by the SSAW on the atomic diffusion at the nanoscale and then give a theoretical description of this phenomenon.

Large scale molecular dynamics (MD) simulations of an adatom on a crystalline substrate submitted to a SSAW are performed with the LAMMPS code [8]. Figure 1 shows a sketch of the system under study. The SSAW propagates in

the x direction, with wavelength λ , wave number k , and angular frequency Ω . The simulation cell is periodic in the x and y directions and made of 31 atomic planes in the z direction, with the diffusing adatom on the upper z atomic plane representing the surface of the substrate. Its size in the x direction varies from 2λ to 4λ , while in the y direction the size is fixed from the cutoff distance of the semiempirical potential. The 12 topmost atomic layers and the diffusing adatom evolve in the microcanonical ensemble. A Nose-Hoover thermostat is applied to the 15 next atomic layers in order to simulate the thermostating effect of the underlying substrate and the last four layers are kept fixed to simulate its semi-infinite character. The SSAW is created by imposing a z -sinusoidal displacement to few substrate atoms localized around the $x = 4$ plane in the vicinity of the surface at a frequency close to a resonant excitation of a surface vibration mode: the SSAW results then from the periodic boundary conditions in the x direction. The energy injected in the system by this generation process is efficiently dissipated by the thermostat and the elastic energy induced by the SSAW does not alter the substrate crystallinity. The atoms interactions are of the Lennard-Jones (LJ)

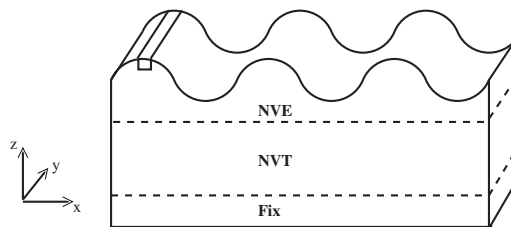


FIG. 1. Sketch of the simulation model used in the study. Atoms in the dashed region have an imposed vertical sinusoidal displacement (frequency Ω) and produce a SSAW along the x direction. Atoms in the vicinity of the surface are in the microcanonical ensemble, the atoms in the large intermediate region are coupled to a thermostat (canonical ensemble) and the four bottom layers of the substrate are kept fixed.

type [9]. The interaction parameters are $\epsilon = 1$ and $\sigma = 1$ for the substrate atoms (mass $m = 1$) where we have chosen the following units: times, distances, masses, energies, and temperatures are expressed in units of $\sqrt{\frac{\epsilon}{m\sigma^2}}$, σ , m , ϵ and ϵ/k (k , the Boltzmann constant). The structure is fcc with a $a = 1.587$ lattice parameter. The thermostat temperature is $T = 0.24$. The simulation cell orientation is that of the fcc lattice. The adatom (mass $m_a = m$)—substrate interaction is also LJ ($\epsilon_a = 0.82$ and $\sigma_a = 1$). These parameters discourage the adatom evaporation or exchange with substrate atoms on the simulation time scale, while insuring a significant diffusion on the (001) surface. The cell contains from 11 904 to 23 808 atoms and the simulations are typically performed on 4×10^6 steps of 2×10^{-3} time units. Such simulations would roughly correspond to a few nanoseconds at about 1000 K using typical energies, masses, and lattice spacings of noble metals [10]. Under these conditions, the SSAW characteristics are $\lambda = 38.1$ and $\Omega = 0.785$. We investigate the diffusion of a single adatom on a crystalline substrate submitted to a SSAW. The $z(x)$ displacement of the top substrate atomic layer induced by the SSAW is plotted in Fig. 2(d) at 2 times corresponding to antinodes maximum displacements. Figure 2(a) reports the x position (abscissa) of the diffusing adatom versus time (ordinate) with and without the SSAW. Without the SSAW, the adatom experiences a Brownian-like motion, while in its presence, it spends more time in the vicinity of the SSAW antinodes.

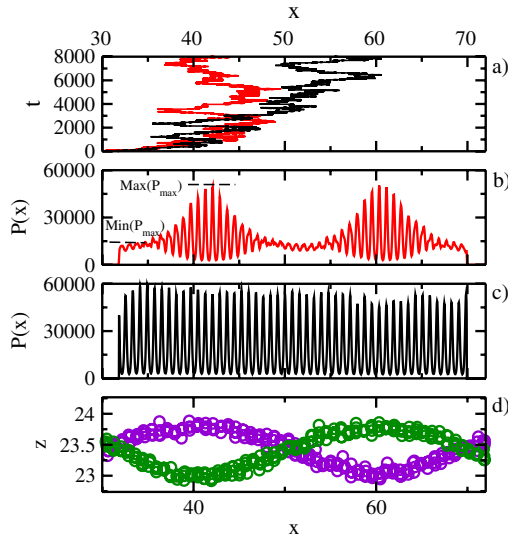


FIG. 2 (color online). LJ simulations at $T = 0.24$. (a) x position of the diffusing adatom (abscissa) as a function of time (ordinate) on a substrate submitted (red or gray) or not (black) to a SSAW. (b) and (c) $P(x)$ distribution of the x adatom coordinate over about a period λ of the SSAW: (b) with and (c) without the SSAW. (d) $z(x)$ displacement of the top of the substrate atomic layer at 2 times corresponding to antinode maximum displacements. The cell x size for these simulations is 2λ .

To evidence this potentially structuring effect, we perform a statistical study: we calculate $P(x)$, the distribution of the adatom x coordinate from 300 trajectories of about 8000 time units each, whose starting points were uniformly distributed along x .

Figure 2 reports $P(x)$ with (b) and without (c) the SSAW. The $P(x)$ distribution, in both cases, presents a short wavelength oscillation ($a/2$). This oscillatory behavior results from the periodic crystalline potential induced by the substrate. More importantly, the amplitude of the oscillations are almost constant in the absence of the SSAW, whereas in its presence their envelop is periodic at half the wavelength λ of the SSAW [Figs. 2(b) and 2(d)]: a clear evidence of the structuring effect of the SSAW. The amplitudes of the oscillations are maximum at the antinodes and about 4 times larger than around the nodes of the SSAW; the SSAW, thus, significantly increases the probability to find the adatom in the vicinity of its antinodes.

This structuration can be interpreted in terms of an effective energy difference at the mesoscopic λ scale between the node and antinodes which can be deduced from these $P(x)$ curves: $\Delta E_{\text{SSAW}}^{\text{eff}} = k_b T \ln[\max(P_{\text{max}})/\min(P_{\text{max}})]$, with P_{max} the ensemble of local maxima of $P(x)$ and $\max(\min)$ the ensemble maximum (minimum). From Fig. 2, $\Delta E_{\text{SSAW}}^{\text{eff}} = 1.44kT$, i.e., ≈ 120 meV for a LJ noble metal at 1000 K.

Since true interatomic potentials in crystalline materials are much more complex than a simple LJ potential, we have simulated a more realistic adatom diffusion, namely, the diffusion, at $T = 600$ K, of a silver adatom on a (001) silver surface with the embedded atom method (EAM) potential [11]. Because of the heavy computational cost of these simulations (26 785 atoms in the cell), we only

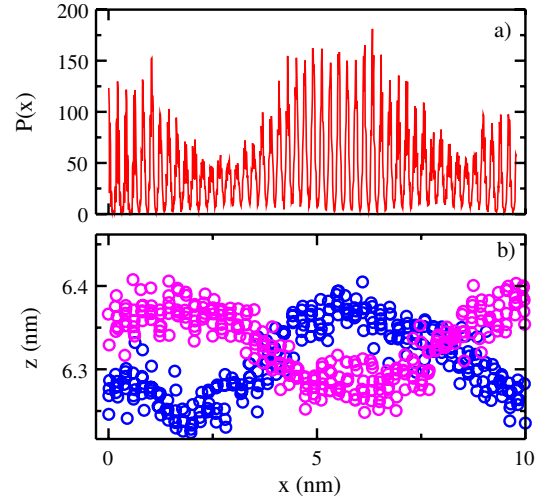


FIG. 3 (color online). Silver EAM-potential simulations at $T = 600$ K. (a) $P(x)$ distribution of the x adatom coordinate over about a period λ of the SSAW in the presence of the SSAW. (b) Same as Fig. 2(d). $T = 600$ K. The cell x size for these simulations is 3λ .

report in Fig. 3, the $P(x)$ distribution in the presence of the SSAW, calculated from 48 trajectories of 90 ns. Figure 3 confirms the conclusions established with the simple LJ potential: the $P(x)$ distribution is enhanced in the vicinity of the SSAW antinodes. The less pronounced structuring effect of the SSAW with the EAM potential than with the LJ potential, results from the poorer statistics and the difference between bonding energies and induced SSAW forces. From Fig. 3, we measure $\Delta E_{\text{SSAW}}^{\text{eff}} = 1.14kT = 59 \text{ meV}$.

In order to understand the structuring effect, we perform a spectral analysis of the force acting on the adatom. Figure 4(a) reports $\tilde{F}(x, \omega)$, the time Fourier transform of $F(x, t)$, the x component of the force acting on the adatom at position x . The $F(x, t)$ values were collected as the $P(x)$ values, but along low temperature ($T = 0.05$) LJ

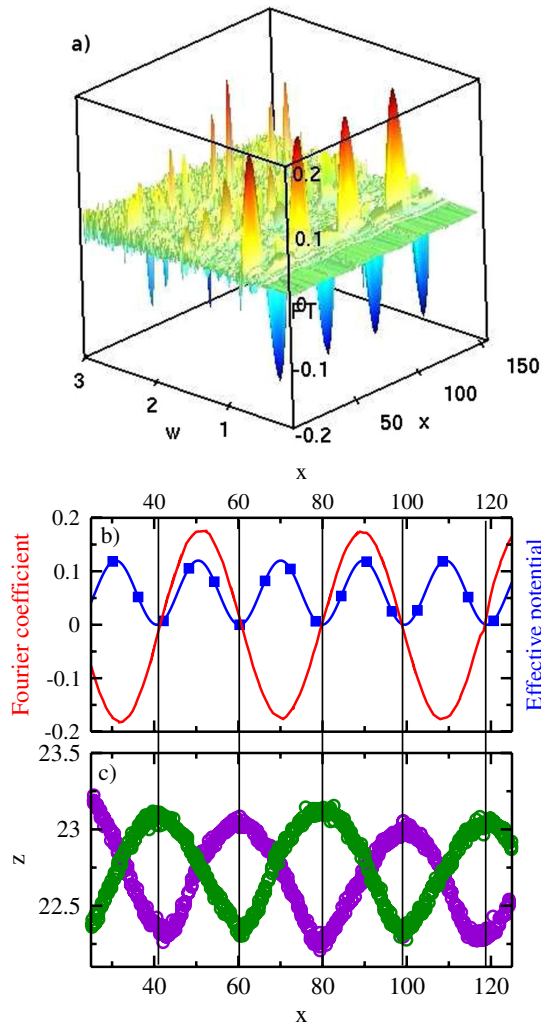


FIG. 4 (color online). LJ simulations at $T = 0.05$. (a) $\tilde{F}(x, \omega)$, time Fourier transform of $F(x, t)$ as a function of the angular frequency and adatom position. (b) (red curve) $\tilde{F}(x, \Omega = 0.82)$ as a function of the adatom position. (blue square curve) Effective potential (arbitrary unit) calculated from Eq. (4). (c) Same as Fig. 2(d). Vertical black lines are guides to the eyes.

trajectories [12]. This low temperature was imposed in order to reduce the adatom diffusion and the thermal noise [13]. Pronounced peaks in the spectrum clearly appear at $\Omega = 0.82$, the SSAW angular frequency [14]. Smaller peaks also show up at multiples of the SSAW frequency. The comparison between the x dependence of the Fourier coefficients of the force at the SSAW frequency [Fig. 4(b)], and the z displacement of the top substrate atomic layer [Fig. 4(c)] reveals that this force is periodic in space at the wavelength of the SSAW and in a quadrature relationship with it. The effect of the SSAW on the adatom appears therefore essentially as a force field periodic in time and space at the frequency and wavelength of the SSAW and in quadrature with it. The intensity of this force field depends on the precise substrate-adatom interaction, and on the SSAW amplitude.

Indeed it is related to the curvature of the surface induced by the SSAW (a Rayleigh wave [15]) which gives rise to a local time dependent strain field. The longitudinal component of this strain field $\epsilon_{xx}(x, t)$ induces a stretching (shortening) of the substrate bond distances at maxima (minima) of the SSAW displacements, leading to a lower (higher) adatom adsorption energy, but also to a modulation of the static activation barrier for diffusion [16,17]. Both effects contribute to the observed modulations of the $P(x)$ curves (Figs. 2 and 3). These modulations of the potential experienced by the adatom give then rise to a SSAW force in quadrature with the displacement of the surface [Fig. 4(b)].

A model description of the x -coordinate adatom movement, under the influence of the SSAW, can be given through a Langevin type equation. A theoretical derivation of such an equation and its detailed study, will be given in a forthcoming publication. We here concentrate on the most relevant terms: the SSAW force and the friction force. The adatom motion equation writes

$$m_a \ddot{x} + \gamma \dot{x} = F \cos(\Omega t) \sin(kx), \quad (1)$$

where the SSAW force is modeled by its fundamental Fourier component $F \cos(\Omega t) \sin(kx)$, and the thermal damping force by a viscous force with γ an effective friction coefficient. Following Landau and Lifshift [15], solutions of Eq. (1) can be decomposed into the sum of a slowly varying function of time $X(t)$ and a fast oscillating term $\zeta(t)$ (at frequency Ω): $x(t) = X(t) + \zeta(t)$. Inserting this decomposition in Eq. (1) and developing to the first order in ζ , we established the two following equations by separating the fast oscillating and the slow varying terms.

$$m_a \ddot{\zeta} + \gamma \dot{\zeta} = F \cos(\Omega t) \sin(kX(t)), \quad (2a)$$

$$m_a \ddot{X} + \gamma \dot{X} = \overline{\zeta(t) F k \cos(\Omega t) \cos(kX(t))}. \quad (2b)$$

In Eq. (2b), the overline corresponds to an average time value over one period of the fast oscillation. Injecting solutions of Eq. (2a) at constant $X(t)$, in Eq. (2b), yields

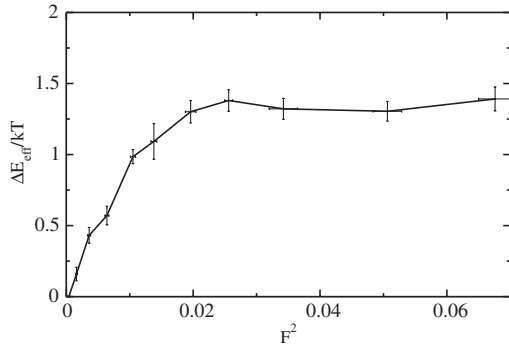


FIG. 5. LJ simulations at $T = 0.24$. $\Delta E_{\text{SSAW}}^{\text{eff}}$ as function of the squared SSAW induced force. Values of $\Delta E_{\text{SSAW}}^{\text{eff}}$ and F are, respectively, deduced from $P(x)$ diagrams analogous to Fig. 2(b) and analogous data to the ones of Fig. 4.

$$m_a \ddot{X} + \gamma \dot{X} = - \frac{F^2 k m_a}{2(m_a^2 \Omega^2 + \gamma^2)} \cos(kX) \sin(kX). \quad (3)$$

The second member of Eq. (3) is a time independent effective force at the mesoscopic time scale ($t \gg 2\pi/\Omega$) that derives from an effective potential $U_{\text{eff}}(X)$:

$$U_{\text{eff}}(X) = \frac{F^2 m_a}{4(m_a^2 \Omega^2 + \gamma^2)} \sin^2(kX). \quad (4)$$

Variations of $U_{\text{eff}}(X)$ (in arbitrary units) are reported on Fig. 4(b), showing the good agreement between our model and the atomic scale simulations. The minima of the effective potential and the structuring effect of the SSAW occur at half the wavelength of the SSAW and at its antinodes. $U_{\text{eff}}(X)$ appears as governing the long time evolution ($t \gg 2\pi/\Omega$) of the “mean” position of the adatom.

This effective potential and the structuring energy $\Delta E_{\text{SSAW}}^{\text{eff}}$ which both govern the structuration must be related and thus an F^2 dependence of $\Delta E_{\text{SSAW}}^{\text{eff}}$ is expected in the small forces region where the previous perturbative calculation sounds well. This is what we do observe as shown on Fig. 5.

Using MD simulations and analytical models, we have evidenced that a SSAW on a crystalline surface structures the diffusion of adatoms.

Going beyond this result, if several adatoms diffuse on the substrate, as during atomic deposition experiments, we expect the SSAW to organize the nucleation of solid germs. The key difficulty for a practical implementation of the proposed dynamic structuring process is the generation of SSAWs on a substrate. Wavelengths of SAW produced using an electromechanical system (typically interdigital transducers) are about hundreds of nm or more despite some developments in order to produce high SAW frequencies (and small wavelengths) [18]. Nanopatterned surfaces optically excited have succeeded in producing SAW with 125 nm wavelength [19]. Finally, let us mention the growing interest these last years in the production of

Tera-hertz (bulk) phonons [20]. None of the above techniques can presently produce SSAWs with nm wavelengths to test our prediction. However, the dynamic structuring mechanism does not depend on the SSAW wavelength (though its strength may) and may thus be considered using tens or hundred nm wavelength SSAW.

The dynamic structuring process is a very versatile structuring technique. Using several SSAWs, square or triangular 2D networks could be obtained at the nanoscale: the number, wave vectors direction [6,21], and wavelengths of SSAW control the position and density of nanostructures.

We believe that the proposed dynamic structuring process will likely constitute a clever way to control the self-organization in atomic deposition processes to produce 2D periodic networks of 3D structures in a single stage.

This work was performed using HPC resources from CALMIP (Grant No. 2010-1022) and from CINES. We thank A. Ponchet for her critical reading of the manuscript.

-
- [1] K. Galatsis *et al.*, *Adv. Mater.* **22**, 769 (2010).
 - [2] A. Zangwill, *Physics at Surfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, 2009).
 - [3] H. Brune *et al.*, *Nature (London)* **394**, 451 (1998).
 - [4] A. Turala *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 051109 (2009).
 - [5] I. S. Aranson and L. S. Tsimring, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 641 (2006).
 - [6] J. Shi *et al.*, *Lab Chip* **9**, 2890 (2009).
 - [7] M. Dorrestijn *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 026102 (2007).
 - [8] S. J. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).
 - [9] The pair potential energy between two atoms separated by a distance r writes $U = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$.
 - [10] P. Guan, D. R. McKenzie, and B. A. Pailthorpe, *J. Phys. Condens. Matter* **8**, 8753 (1996).
 - [11] S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw, *Phys. Rev. B* **33**, 7983 (1986).
 - [12] 192 independent trajectories of 650 time units each.
 - [13] x positions of the adatom in Fig. 4 have been discretized and correspond to minima of the crystalline potential.
 - [14] The angular frequency of SSAW slightly depends on the temperature: 0.82 at $T = 0.05$ versus 0.785 at $T = 0.24$.
 - [15] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Theory of Elasticity* (Pergamon Press, Oxford, 1986); *Mechanics* (Mir, Moscow, 1969), 3rd ed.
 - [16] C. Ratsch, A. P. Seitsonen, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **55**, 6750 (1997).
 - [17] M. Schroeder and D. E. Wolf, *Surf. Sci.* **375**, 129 (1997).
 - [18] Y. Takagaki *et al.*, *Semicond. Sci. Technol.* **19**, 256 (2004).
 - [19] M. E. Siemens *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 093103 (2009).
 - [20] A. J. Kent *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 215504 (2006).
 - [21] T. Sogawa *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 141917 (2007).

IV.B Phonons dans des nanostructures

L'étude des modes de vibration (phonons) dans des nanoparticules présente plusieurs intérêts. D'une part, le sondage de ces modes de vibration se fait de manière non destructive. D'autre part, les modes de vibration constituent une image de la structure de l'objet étudié. La connaissance des propriétés vibrationnelles d'un échantillon permet ainsi d'avoir des informations sur sa composition, sa cristallinité, son état de contrainte, sa taille... Pour ces raisons et pour des raisons d'environnement scientifique déjà évoquées au Chapitre II, je me suis intéressé et ai développé une activité de recherche autour des modes de vibration dans les nanostructures. Ces activités peuvent se découper en quatre grandes sous-thématiques.

- *Couplage électron-phonon* L'étude du couplage électron-phonon, en particulier dans des nanoparticules semi-conductrices, a été menée afin d'interpréter convenablement les spectres Raman expérimentaux.
- *Les effets d'environnement* Les propriétés des phonons de surface ou d'interface sont caractéristiques des milieux de part et d'autres de l'interface. Le sondage des phonons de surface permet ainsi de collecter des informations sur le milieu environnant la nanoparticule.
- *Limite de l'élasticité* J'ai mené une étude fondamentale des effets de confinement, de surface et de la cristallinité sur les propriétés vibrationnelles de nanoparticules. Les lois de l'élasticité linéaire reposent sur des hypothèses, notamment l'hypothèse d'homogénéité, qui deviennent discutables pour l'étude des objets (cristallins) de petite taille. Ainsi, l'application de ces lois à des nanoparticules est problématique : leur rapport surface/volume devient important et le rapport entre le paramètre de maille et la taille de la nanoparticule n'est pas négligeable. La mesure des fréquences de phonons acoustiques et leur comparaison avec les prédictions de l'élasticité linéaire peut permettre de sonder les limites de validité de cette théorie aux petites tailles.
- *Propagation des ondes dans les matériaux périodiques nanostructurés* La juxtaposition de différents matériaux avec des tailles judicieusement choisies permet de créer des dispositifs interférentiels. Des systèmes nanostructurés périodiques avec des propriétés spécifiques de propagation des ondes peuvent ainsi être créés.

Ces études se sont développées dans trois cadres différents : (i) mon projet de recherche lors de mon intégration au Laboratoire de Physique des Solides en collaboration avec A. Mlayah (ii) la thèse de P.-M. Chassaing en collaboration avec F. Demangeot (iii) des collaborations avec L. Saviot (Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, Dijon), J.R. Huntzinger (Laboratoire Charles Coulomb, Mont-

pelier) et J. Morillo (Cemes).

IV.B.1 Couplage électron-phonon

Collab. J.R. Huntzinger et A. Mlayah

Le projet de recherche développé lors de mon intégration au Laboratoire de Physique des Solides de Toulouse consistait à calculer les modes de vibration de nano-objets par des simulations atomistiques et à modéliser leurs activités en spectroscopie Raman. L'activité Raman d'un mode de vibration d'une nanoparticule peut être déduite d'arguments de symétrie. Ce travail a notamment été fait dans le cas de nanoparticules sphériques [80] en s'appuyant sur la théorie de l'élasticité linéaire pour la description des phonons et sur le tenseur de polarisabilité pour décrire l'activité Raman (le tenseur de polarisabilité décrit la modulation de la polarisabilité en fonction du champ de déplacement d'un phonon).

J'ai d'une part cherché à vérifier que les modes de vibration obtenus par calcul atomistique étaient en bon accord avec la théorie élastique, et d'autre part, j'ai modélisé directement l'activité Raman en utilisant la théorie des perturbations au troisième ordre en mécanique quantique. Ces calculs ont été appliqués au cas de nanoparticules sphériques de Germanium d'un diamètre d'environ 3 nm. Les fréquences et déplacements propres des phonons ont été calculés par diagonalisation de la matrice dynamique où les interactions interatomiques sont décrites par un potentiel semi-empirique proposé par Stillinger et Weber [81, 82]. Les fonctions d'onde électronique ont été décrites par un modèle de fonction enveloppe [83, 84]. L'interaction électron-phonon a été décrite par le mécanisme de potentiel déformation [85], alors que l'interaction électron-photon est décrite par le produit scalaire des opérateurs quantité de mouvement et du potentiel vecteur.

Ce travail a permis (i) de montrer le bon accord (pour les tailles de nanoparticules étudiées) entre la description des modes de vibration d'une sphère par un modèle atomistique et par la théorie de l'élasticité linéaire, (ii) de retrouver les règles de sélection établies à partir d'arguments de symétrie quant à l'activité Raman, et enfin (iii) d'apporter des informations quantitatives sur les intensités Raman relatives des modes les plus actifs [M12]. Ces deux dernières conclusions confirment l'interprétation commune des spectres Raman et notamment l'attribution des deux principaux pics Raman basses fréquences aux modes dits de "respiration" et "quadrupolaire" d'une sphère. De plus, les intensités Raman relatives de ces deux modes telles que décrites par notre modèle sont en bon accord avec les données expérimentales.

IV.B.2 Modes optiques de surface : effet d'environnement

Thèse P.-M. Chassaing- Collab. F. Demangeot

Ce travail s'est déroulé dans le cadre de la thèse de P.-M. Chassaing dont j'ai encadré la partie théorique. La thèse consistait en l'étude du rôle de la surface sur les propriétés vibrationnelles de nanoparticules d'oxyde de Zinc. Ces nanoparticules ont été synthétisées par voie chimique au Laboratoire de Chimie de Coordination dans l'équipe de M. Kahn [86, 87] : elles sont de structure hexagonale wurtzite, de forme prismatique à base hexagonale, de rapport d'aspect environ unitaire, d'une taille de quelques nanomètres (de 2 à 7 nm) et sont décorées de ligands organiques. Ces ligands permettent de contrôler les paramètres morphologiques des nanostructures lors de la synthèse. Cependant, la position des ligands sur les surfaces latérales ou basales des prismes est relativement mal connue : sa connaissance permettrait de mieux comprendre les mécanismes de croissance des nanoparticules. Nous montrons par la suite comment l'étude des phonons de surface a permis de déterminer que les ligands sont positionnés sur les surfaces latérales des nanoparticules.

Les propriétés des phonons de surface ou d'interface sont caractéristiques des milieux de part et d'autre de l'interface. Le modèle du continuum diélectrique [88, 89] permet de calculer les fréquences des modes optiques polaires de surface d'une nanoparticule : les modes polaires sont couplés au champ électromagnétique et leurs fréquences dépendent des indices optiques du matériau formant la nanoparticule et du milieu environnant et donc de la présence ou de l'absence de ligands.

Nous avons mené une étude théorique des fréquences de modes optiques polaires de surface sur les surfaces latérales et basales des nanoparticules de ZnO par ce modèle en présence ou absence de ligands. En corrélant ces résultats aux données expérimentales, P.-M. Chassaing a pu montrer :

- 1 que le phonon actif en spectroscopie Raman à la fréquence de 490 cm^{-1} est un mode optique de surface de la nanoparticule [M13].
- 2 que les ligands sont préférentiellement localisés sur les surfaces latérales de la nanoparticule [M15]. Cette conclusion s'appuie sur deux résultats. D'une part, comme annoncé, nous avons comparé la valeur expérimentale de la fréquence d'un mode de vibration de surface à celle prédite par l'élasticité linéaire, ces dernières dépendant de la position des ligands. D'autre part, le rapport des intensités Raman d'un mode de surface associé à la surface latérale et d'un phonon volumique varie comme le rapport surface sur volume de la nanoparticule : l'étude de ce rapport d'intensité dans différentes nanoparticules de rapport d'aspect différent (et donc de rapport surface latérale/volume différent) ont permis de montrer que les ligands étaient positionnés sur les surface

latérale des nanoparticules.

Cette deuxième conclusion constitue un résultat novateur ayant permis d'apporter une preuve scientifique de la position des ligands sur les surfaces latérales. [M13, M15]

IV.B.3 Effet de surface - Validité de l'élasticité linéaire aux petites échelles

Thèse P.-M. Chassaing- Collab. F. Demangeot-L. Saviot

IV.B.3.1 Problématique physique et état de l'art

La théorie de l'élasticité linéaire est basée sur une description continue de la matière et sur la relation linéaire entre les tenseurs des contraintes et des déformations [65]. Ainsi son application à des objets de taille comparable à quelques distances inter-atomiques devient discutable. De plus, pour des tailles d'objet de l'ordre du nanomètre, le rapport des nombres d'atomes en surface et en volume devient très significatif : les propriétés mécaniques, notamment les coefficients élastiques d'une nanoparticule, peuvent ainsi être modifiés par des effets de surface. La densité électronique et la coordination des atomes en surface sont différentes de celles en volume. Tout comme l'énergie de surface est une quantité d'excès de l'énergie libre volumique, il est possible d'associer une quantité d'excès à l'énergie élastique volumique selon la thermodynamique des surface développé par Gibbs [90]. Pour illustrer cette idée, nous reportons sur la figure IV.4 l'énergie élastique $e_{elastic}(z)$ par unité de volume au voisinage d'une interface plane selon un axe z perpendiculaire à l'interface séparant deux milieux déformés uniformément de volumes V_1 et V_2 . De part et d'autre de l'interface, et loin de cette interface, $e_{elastic}$ est constant dans chaque matériau, valant respectivement e_1 et e_2 . L'énergie élastique d'excès E_{exces} est définie comme :

$$E_{exces} = S \int e_{elastic}(z)dz - e_1V_1 - e_2V_2 \quad (IV.4)$$

avec S l'aire de l'interface. L'énergie élastique d'excès par unité de surface E_{exces}/S correspond à l'aire de la partie hachurée de la figure IV.4. L'énergie élastique d'excès peut s'écrire sous une forme faisant intervenir les tenseurs des contraintes de surface et des déformations de surface [14, 91]. Pour une particule libre, la contribution de ces énergies élastiques d'excès en surface aux propriétés élastiques de cet objet est typiquement proportionnelle au rapport surface/volume de la nanoparticule, induisant ainsi une dépendance des propriétés mécaniques avec la taille des nanoparticules. Des modifications structurales induites par ces énergies élastiques de surface ont déjà été mises en évidence : la pression capillaire et la distance interatomique varient en fonc-

tion de la taille d'une nanoparticule et de son environnement [92, 93].

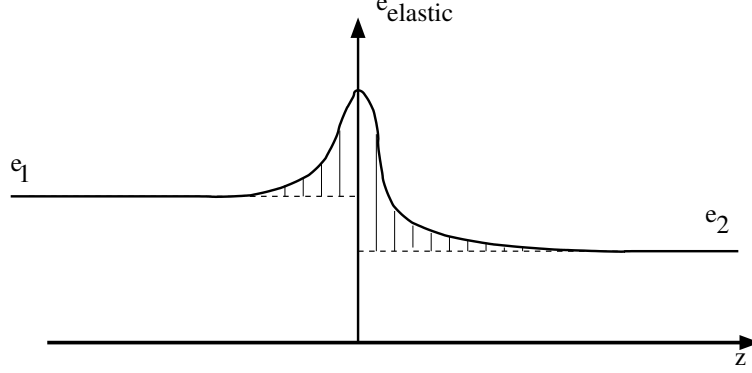


Figure IV.4: Energie élastique $e_{elastic}(z)$ par unité de volume au voisinage d'une interface plane selon un axe z perpendiculaire à l'interface séparant deux milieux déformés uniformément de volume V_1 et V_2 . La quantité E_{exces} correspond à l'aire de la partie hachurée.

Expérimentalement, deux types d'expériences permettent de sonder la validité des lois de l'élasticité aux petites échelles. Ces deux types d'expériences sont analogues à la manière dont des étudiants pourraient évaluer la constante de raideur d'un ressort : soit ils tirent sur le ressort en mesurant force et allongement, soit ils laissent osciller le ressort autour de sa position d'équilibre en mesurant la fréquence des oscillations. Dans le cas des nanoparticules ou nanofils, on retrouve ces deux types d'approche.

- *Courbe de déformation-contrainte* Une contrainte est imposée à des objets de petites tailles et leurs déformations sont mesurées afin d'en déduire la dépendance des coefficients élastiques avec la taille des objets. Les résultats expérimentaux de tests mécaniques (à partir de microscopes à force atomique) sur des nanofils montrent que le module d'Young effectif des nanofils s'écarte des valeurs du massif pour des diamètres inférieurs à environ 50 nm, cette dernière valeur pouvant significativement varier selon les matériaux et les auteurs [94, 95, 96].
- *Fréquences de vibration* La mesure des fréquences des modes de vibration acoustiques peut permettre de sonder les limites de validité de l'élasticité linéaire aux petites tailles. En effet, la fréquence ν d'un mode de vibration acoustique donné d'une nanoparticule de taille caractéristique R varie comme $\frac{1}{R} \sqrt{\frac{C}{\rho}}$ où C est un coefficient élastique et ρ la masse volumique du matériau [B4]. Un mode de vibration donné est ici défini par son champ de déplacement $\vec{u}(x/R, t)$, solution

de l'équation de Navier. Selon la théorie de l'élasticité, la fréquence d'un mode de vibration acoustique donné varie donc linéairement avec l'inverse de la taille des nanoparticules, toutes proportions gardées par ailleurs (notamment, même forme, même rapport d'aspect ...).

Par ailleurs, les fréquences de résonance de nanofils peuvent être mesurées à partir d'une excitation électro-mécanique et d'observations par microscopie électronique [97, 98, 99, 100, 101]. Similairement aux mesures de courbes de déformation-contrainte, ces résultats mettent en évidence que le module d'Young peut varier significativement au dessous d'une taille de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, avec des résultats assez variables suivant les études.

La spectroscopie Raman (mais c'est aussi le cas de la spectroscopie pompe-sonde) est une technique sensible à quelques modes seulement (seuls quelques modes de vibrations ont une activité Raman), elle permet donc de mesurer la fréquence d'un mode de vibration donné en fonction de la taille des nanoparticules et ainsi de sonder les limites de validité de l'élasticité linéaire. Si différentes mesures effectuées par spectroscopie Raman ou pompe-sonde n'ont pas mis en évidence d'écart aux prédictions de l'élasticité linéaire [102, 103, 104, 105, 106] pour des tailles de nanoparticules (métalliques pour les travaux cités) sondées descendant jusqu'à 1.3 nm de diamètre, d'autres études pourtant montrent une diminution du module d'Young dans des nanoparticules (elles aussi métalliques) de taille de quelques dizaines de nanomètres [107].

Les résultats expérimentaux des différentes approches étaient donc très variables et très contrastés [108] au moment où nous avons entrepris cette étude.

IV.B.3.2 Travail effectué

Changer la taille des nanoparticules

La thèse de P.-M. Chassaing a été l'occasion de chercher théoriquement si des effets de surface seraient observables par des techniques spectroscopiques. Dans ce cadre, le choix d'étudier des nanoparticules d'oxyde de zinc, un matériau iono-covalent était judicieux. En effet, un tel matériau présente des effets de surface significatifs : la perturbation engendrée par la présence d'une surface est plus importante dans des matériaux métalliques ou iono-covalents pour lesquels il existe des interactions interatomiques à moyenne ou longue portée que dans des matériaux covalents, pour lesquels la portée des interactions est limitée.

Les simulations atomistiques utilisant des potentiels semi-empiriques pour l'oxyde de zinc [109] réalisées par P.-M. Chassaing montrent que la perturbation engendrée

par la présence de la surface se répercute sur une distance caractéristique d'environ 1 nm sous la surface ; un résultat analogue est obtenu avec des métaux nobles [93]. Cette taille distingue les atomes qu'on pourrait qualifier d'atomes de surface, et ceux de volume. Ainsi, selon cette distinction, une particule de 2 nm de diamètre ne serait donc formée que d'atomes de surface.

Cette interprétation des effets de surface en termes de perturbation engendrée par la surface peut être reliée à la notion de quantité d'excès proposée par Gibbs [90] et mentionnée précédemment. La théorie développée par Gibbs attribue la quantité d'excès à la surface seule, elle néglige ainsi la prise en compte de l'épaisseur de cette couche d'atomes de surface. Cette répartition de la perturbation peut être décrite dans le cadre des théories plus poussées dites de second gradient [110, 111, 112].

Les fréquences de deux modes de vibration (extensionnel et respiration [113]) de nanoparticules prismatiques d'oxyde de zinc de rapport d'aspect unitaire ont été calculées par des simulations atomistiques puis tracées en fonction de l'inverse de leur taille R . Alors que la fréquence du mode extensionnel a une dépendance linéaire avec l'inverse de la taille R des nanoparticules (dans l'intervalle étudié $1.5 \text{ nm} < R < 4 \text{ nm}$), une déviation par rapport à un comportement linéaire a été observée pour le mode de respiration pour des tailles de nanoparticules inférieures à 2.5 nm. Cette taille correspondant approximativement à la taille caractéristique en dessous de laquelle tous les atomes sont perturbés par la présence de la surface, nous avons attribué cette déviation à la présence d'effets de surface [M17].

La publication présentant en détail cette étude théorique est jointe dans la section IV.B.5.

Des tests expérimentaux de cette prédiction théorique n'ont malheureusement pas réussi à mettre en évidence cette déviation par rapport aux lois de l'élasticité linéaire : les plus petites nanoparticules étudiées étaient bien de l'ordre de 2 nm de diamètre, mais la dispersion en taille des échantillons sondés ne permet pas de conclure [M19]. Afin d'éviter les effets d'inhomogénéité de taille notamment, une voie actuellement en plein essor est l'étude d'objet unique par spectroscopie. Ces études concernent aussi bien la validité de l'élasticité linéaire [114, 115] que l'exploration d'autres propriétés [116, 117, 118]. Malheureusement, étant donné le faible volume de ces objets et donc le faible signal obtenu, les techniques spectroscopiques actuelles ne permettent pas de sonder des objets uniques de taille inférieure à quelques dizaines voir centaines de nanomètres.

Analyser les harmoniques

La non-linéarité de la fréquence des phonons acoustiques avec l'inverse de la taille de nanoparticules a été interprétée en termes d'effet de surface : cette interprétation

a cependant un défaut : elle n'explique pas pourquoi la fréquence du mode extensionnel n'est pas sensible aux effets de surface. Une autre interprétation possible de la déviation des courbes par rapport aux prédictions de l'élasticité linéaire est la non-linéarité des courbes de dispersion de phonons aux extrémités de la zone de Brillouin : cet effet de non-linéarité est directement relié à la structure atomique et cristalline des matériaux [119]. Dans l'étude sur les nanoparticules de ZnO, nous avons envisagé cette interprétation mais l'avons écartée en comparant la taille minimale des nanoparticules et la première zone de Brillouin [M17].

Dans le cadre d'une collaboration avec L. Saviot, nous avons toutefois pu explorer cet effet de la non-linéarité de la courbe de dispersion indépendamment des effets de surface. L'idée consistait à étudier, par simulation atomistique, les fréquences des différentes harmoniques d'un mode de vibration dans une particule suffisamment grosse pour que les effets de surface soient négligeables. Cette étude a été effectuée pour des nanoparticules sphériques d'argent. La fréquence des modes de vibration a été tracée en fonction de leur "nombre d'onde"¹. Cette courbe est analogue à une courbe de dispersion pour la géométrie sphérique. Elle est effectivement non linéaire pour les nombres d'onde supérieurs à 5 nm^{-1} . En extrapolant ce résultat théorique pour le mode fondamental de respiration observé expérimentalement, on s'attend à observer une déviation significative de la linéarité de la fréquence du mode de respiration en fonction de l'inverse de la taille d'une nanoparticule d'argent pour des diamètres inférieurs à 1.2 nm [M26]. Les résultats expérimentaux les plus aboutis à notre connaissance sondent des nanoparticules sphériques d'argent de diamètre 1.3 nm et ne mettent pas en évidence d'écart à l'élasticité linéaire [106].

A la lumière de cette étude sur l'analyse des harmoniques des modes de vibration, notre première interprétation de la déviation à l'élasticité linéaire en terme d'effets de surface dans les nanoparticules de ZnO mériterait d'être reconsidérée en tentant de décorréler, comme nous l'avons fait dans les nanoparticules d'argent, effets de surface et non-linéarité de la courbe de dispersion. Cette étude reste à mener. Cependant, techniquement, une telle étude demande la connaissance des solutions de l'équation de Navier et la définition d'un nombre d'onde : comme il n'existe pas de résolution analytique exacte des équations de Navier pour les nanoparticules prismatiques, cette résolution devra se faire numériquement : la difficulté de l'étude portera alors sur la définition du nombre d'onde à partir des modes propres atomistiques.

1. La théorie de Lamb permet de calculer les fréquences et le champ de déplacement du mode de respiration et de ces harmoniques. A chaque mode de respiration de Lamb est associée une quantité jouant le rôle de nombre d'onde pour la symétrie sphérique : le nombre d'onde associé au mode de respiration ou à son harmonique est le nombre d'onde du modèle de Lamb correspondant.

IV.B.4 Phonons dans des nanostructures périodiques

Collab. J.R. Huntzinger et J. Morillo

La propagation de phonons dans des nanostructures périodiques fait l'objet d'études depuis de nombreuses années [120, 121, 122]. Par structures périodiques, nous désignons ici essentiellement des super-réseaux, empilements de couches d'épaisseurs nanométriques. Ces études sont analogues aux nombreux travaux effectués sur la propagation des ondes électromagnétiques dans les milieux périodiques [123] (cristaux photoniques, méta-matériaux, matériaux à indice négatif. . .) et à l'étude des fonctions d'ondes électroniques dans les solides cristallins [124] ou dans les super-réseaux électroniques [125]. L'objectif commun de ces deux types d'étude est de concevoir des structures permettant de contrôler la propagation des ondes dans ces milieux. Le contrôle de la propagation des ondes s'effectue en insérant de multiples interfaces afin de créer un dispositif interférentiel. L'exemple le plus classique de contrôle est la suppression d'onde propagative dans un milieu périodique par la création de bandes interdites. Ainsi, pour contrôler la propagation de ces ondes, des hétérostructures avec des périodes comparables aux longueurs d'onde sont nécessaires, c'est-à-dire des périodes de l'ordre du centimètre pour les sons audibles [126], du micromètre pour les ondes lumineuses, ou de la dizaine de nanomètre pour les phonons dans une bande de fréquence de l'ordre du terahertz (phonons interagissant significativement avec les électrons dans un matériau cristallin).

Le premier élément déclencheur des activités que je mène sur ce sujet a été un exposé au cours d'une conférence en octobre 2006 portant sur l'impossibilité de contrôler la phase de la fonction enveloppe d'une onde de fréquence proche d'une bande interdite [127] dans un super-réseau. Une onde se propageant dans un milieu périodique peut s'écrire selon le théorème de Bloch-Floquet [128] comme le produit d'une fonction périodique de même période que la structure et d'une fonction enveloppe. Le résultat présenté en 2006 montrant l'impossibilité de contrôler la phase de cette fonction enveloppe m'a semblé surprenant.

Le deuxième élément a été la prise de conscience que l'équation d'onde dans un milieu périodique est formellement équivalente à l'équation d'un oscillateur paramétrique décrit par une équation de Mathieu [129]. Cette analogie permet ainsi de créer un lien amusant entre un enfant qui fait de la balançoire (phénomène de résonance paramétrique) et les propagations du son et de la lumière dans un cristal phononique et photonique [130, M16]. Les résonances paramétriques correspondent à des ondes dans la bande interdite du cristal phononique et photonique.

J.R. Huntzinger, J. Morillo et moi-même avons montré en développant cette analogie qu'il est possible de contrôler la phase de la fonction enveloppe en concevant

judicieusement le milieu périodique [M17]. J'aimerais insister ici sur le fait que ce travail théorique a pu être réalisé grâce à des calculs analytiques, initialement développés pour l'étude des oscillateurs paramétriques [131] et que nous avons transposés au cas des phonons dans les nanostructures. Sans ces calculs analytiques, une résolution numérique des équations de Navier dans ces structures périodiques avec une variation à l'aveugle des paramètres du super-réseau ne nous aurait certainement pas permis d'arriver aux mêmes résultats : la région de l'espace des paramètres permettant de modifier significativement la phase de la fonction enveloppe est extrêmement restreinte.

Cette dernière étude m'a tout naturellement amené à m'intéresser à l'ensemble des solutions possibles de l'équation de Mathieu. Un phénomène intrigant et parfois méconnu survenant lors de l'excitation paramétrique d'un oscillateur est la possibilité de stabiliser un état instable : c'est par exemple le cas dans l'expérience surprenante du pendule inversé. J'ai donc poussé l'analogie présentée ci-dessus entre les ondes et les oscillateurs paramétriques pour concevoir des hétéro-structures périodiques dans lesquelles des ondes analogues au mouvement du pendule inversé peuvent se propager [M28]. Les hétéro-structures construites sont formées par une succession périodique de super-réseaux de tailles finies. Ce travail a été fait dans le cas de la propagation de phonons dans des structures périodiques unidimensionnelles. Techniquement, ces travaux ont été effectués en résolvant analytiquement l'équation de Mathieu de manière approchée par des calculs en perturbation prenant en compte plusieurs échelles de temps (développement en échelles multiples) [132] et numériquement en utilisant le formalisme de la matrice de transfert. La publication [M28] présentant en détail cette étude théorique est jointe dans la section IV.B.5. Les phonons ainsi mis en évidence sont similaires aux états optiques de Tamm prédits théoriquement [133] et révélés expérimentalement [134, 135] pour la propagation des ondes lumineuses dans les cristaux photoniques.

IV.B.5 Publications jointes

- N. Combe and P.-M. Chassaing and F. Demangeot, Phys. Rev. B, 79, 045408 (2009)
- N. Combe Euro. Phys. J. B, 86,25 (2013)

Surface effects in zinc oxide nanoparticles

Nicolas Combe,^{*} Pierre-Marie Chassaing,[†] and François Demangeot[‡]

CNRS, CEMES (Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales), BP 94347, 29 rue J. Marvig, F-31055 Toulouse, France
 Université de Toulouse, UPS, F-31055 Toulouse, France

(Received 18 June 2008; revised manuscript received 3 December 2008; published 12 January 2009)

Structural properties of zinc oxide nanoparticles are theoretically studied focusing on the effects induced by the surfaces. In this aim, we compare two models: an atomistic and an elastic model. Atomistic model uses a semiempirical potential: the shell model. Effects of surface relaxation and surface stress are taken into account in this model while they were not in the elastic model. Studying nanoparticles with sizes varying from 1.5 to 4.5 nm, we show that surface relaxation occurs on a typical length of about 1 nm in the vicinity of surfaces within the atomistic model. This significant length is due to the existence of long-range interaction forces in zinc oxide which is an ionocovalent material. Because this typical length is comparable to nanoparticle size, elasticity fails to reproduce correctly structural properties of the nanoparticles. As an illustration of structural properties changes by decreasing nanoparticles sizes, we study the nanoparticles acoustic vibrations eigenfrequencies focusing on the mostly observable modes by vibration spectroscopy. Differences between elasticity and atomistic calculations are attributed to surface effects. If elasticity acceptably provides vibration frequencies of most studied nanoparticles, it fails to reproduce them for nanoparticles with a size below an approximate value of 2.5 nm. We expect such effects to be experimentally observable.

DOI: [10.1103/PhysRevB.79.045408](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.045408)

PACS number(s): 78.67.Bf, 63.22.-m, 68.35.Gy

I. INTRODUCTION

Decreasing the size of nanoparticles (NPs) or quantum dots increases their surface/volume ratio. The effect of the surface can then become predominant and allows to access new material properties.¹ Especially, increasing surface/volume ratio in NP raises fundamental questions related to mechanical properties and to the localized and discrete nature of the electronic and vibrational states.² For instance, the effect of confinement on the electronic properties in quantum dots has been demonstrated more than a decade ago, in the case of InAs.³ In this study, we aim to quantify the effects due to surface on the structural properties of NPs. To understand how the presence of surface can modify the structural properties, let us first write a few lines of thermodynamics. The free-energy differential for an infinitesimal modification of a freestanding NP shape at constant entropy and number of atoms reads:

$$dF = \int \int \int_V \sigma_{ij} \delta \epsilon_{ij} dV + \int \int_A \tilde{s}_{\alpha\beta} \delta \epsilon_{\alpha\beta} dS + \gamma dA, \quad (1)$$

where A and V are the surface and volume of the nanoparticle. The symbol d corresponds to a differential and is thus related to the infinitesimal shape changes, whereas the symbol $\int$ is related to integrations. $\delta \epsilon_{ij}$ denotes the infinitesimal bulk deformation. The first term represents the volumic elastic term. $\bar{\sigma}$ and $\bar{\epsilon}$, respectively, design the stress and strain tensors. The second term represents the free-energy variation by the surface deformation of the NP.⁴⁻⁷ $\tilde{s}$, called the surface stress tensor, designs the excess of tangential components of the stress tensor and $\tilde{s}_{\alpha\beta} d\epsilon_{\alpha\beta} dS$ is the elastic excess energy at the surface.⁸ The last term represents the free-energy variation by creation of surface; γ is the well-known surface energy. We decompose here the surface excess energy as the sum of two terms:^{5,7} the term $\int \int_A \tilde{s}_{\alpha\beta} \delta \epsilon_{\alpha\beta} dS$ coming from the deformation of the surface (at constant surface atoms)

and the term γdA coming from the creation (at constant strain) of the surface. The surface stress tensor is related to the surface energy through the Shuttleworth's relation.⁹

Let us now imagine a freestanding nanoparticle which we want to know the equilibrium shape of. This NP is only submitted to its internal forces; the equilibrium shape corresponds to the minimum of free energy compared to infinitesimal NP deformation. Such deformations are expected to be small enough, so that no plastic deformation occurs. In this case, the number of surface atoms remains constant implying no creation of surface. The last term of Eq. (1) is thus cancelled and surface effects only reveal through the deformation surface term.

Surface stress is well known in surface physics for inducing phenomena such as reconstruction, interfacial mixing, segregation, and self-organization. The Laplace law $\Delta P = \frac{2\gamma}{R}$ for solid NPs is one of its consequences.^{10,11} ΔP is the difference between the inside and outside pressures, γ characterizes the surface stress, and R is the local surface curvature. The existence of surface stress may induce a volumic strain in the NPs. This deformation is all the more important since the ratio surface/volume in the NP is high.

Surface stress induces an inhomogeneous strain field in a NP. Let us call λ the characteristic depth beneath the surface over which surface effects are significant. This length characterizes the surface relaxation. At the atomic scale, we expect this typical length to be of the order of the atomic interaction range, i.e., about a few angstroms to 1 nm. If this typical length becomes of the same order as the NP size, we expect a strong deformation of the NP and thus a strong alteration of its structural properties.

Therefore, it is judicious to choose a material with a typical length λ as large as possible, so that these effects may experimentally be observable. We thus choose to study zinc oxide (ZnO), an ionocovalent compound that ensures long-range interactions between atoms. ZnO is currently the aim

of many research projects in view of a widespread range of applications.^{12,13}

In this paper, we will theoretically study the surface effects on ZnO NPs. NPs are freestanding wurtzite ZnO prisms identical to the ones experimentally synthesized by a one-step wet chemistry method.¹⁴ Prisms are faceted with hexagonal basis of diameter d and height h . Each NP has an aspect ratio h/d depending on experimental conditions. Typical experimental sizes (height or diameter) vary from 2 to 7 nm. The choice of prismatic shape also corresponds to the symmetry of the hexagonal lattice and is a good approximation of the Wulff equilibrium shape for hcp crystals.¹⁵

To describe the effects of the surface, we compare structural properties of ZnO NPs using two models: the linear elasticity theory without any surface stress and an atomistic model based on a semiempirical potential. Actually, linear elasticity theory can handle surface stress [following Eq. (1)], but surface stress determination asks experiments or atomistic calculations.¹⁶ In addition, surface stress in elasticity theory does not consider the typical range λ of surface relaxation; indeed, the precise physical meaning of an excess quantity such as surface elastic energy is to compact the surface effects (which can spread in the vicinity of the surface) in a quantity characteristic of the surface. For these reasons, the elasticity theory is used in this study without any surface terms. On the contrary, atomistic calculations implicitly take into account surface effects. Differences between structural properties computed with these two models will thus reveal effects due to the surface stress and surface relaxation. Using the atomistic model, we are able to compute structural properties of NPs of size varying from 1.5 to 4.4 nm, i.e., in the range of experimental sizes. The same calculation using linear elasticity theory does not suffer from any size limitations.

Experimentally, mechanical properties of NPs can efficiently be probed by the study of their vibration properties. Among experimental techniques,^{17,18} vibration spectroscopy (Raman or time resolved)^{19–23} is a nondestructive, fast, and reliable technique to characterize NPs and may thus be able to reveal these surface effects on mechanical properties of NPs. Especially, observable acoustic vibration modes are characterized by a long wavelength that is proportional to the NP size. Changing the size of NPs thus allow to probe the phonon-dispersion diagram and to measure elastic properties. As a matter of fact, in the second part, we illustrate the change in mechanical properties as decreasing the NP sizes by studying the alteration of acoustic vibrations eigenfrequencies by surface effects and the induced inhomogeneous strain field. Surface effects on structural properties of NP have already aroused several studies.

Weissker *et al.*²⁴ reported the consequences on absorption spectra of the surface reconstruction of Si/Ge nanocrystals. Recently, Ramirez *et al.*,^{25,26} studying surface effects on vibration properties of silicon NP, used an atomistic simulation to show a breakdown of frequency-spectra scaling for size smaller than 4 nm. Elasticity forecasts vibration frequencies scale as the inverse of the nanoparticle size. On another side, Combe *et al.*²⁷ showed that using the Stillinger-Weber potential for germanium, which is another semiconductor, the elasticity describes well the first acoustical vibration frequencies of nanoparticles of size as small as 1 nm.

Concerning metallic compounds, Kara and Rahman^{28,29} theoretically studied the vibrational density of states of silver nanocrystal NP showing an enhancement in the vibrational density of states at low frequencies and an overall shift of the high-frequency band beyond the top of the bulk phonons. Meyer *et al.*^{11,30} studied the structural properties and the size dependence of capillary pressure and vibration density of state in metallic NPs. The capillary pressure given by the Laplace law holds for particles with a diameter above a critical size of approximately 2.5 nm.

Concerning ionocovalent materials, a recent experimental study of CdSe NPs (Ref. 31) attributes the NP size dependence of structural parameters to surface stress and atomic relaxation related to the presence of stacking faults. Whereas optical vibration properties of ZnO NPs have aroused numerous studies,^{32–34} few studies at the atomistic scale deal with structural properties of ZnO NPs and their effects on acoustical vibration properties which is precisely the aim of this paper.

Section II is devoted to the description of the atomistic model including details of computational procedures and to the description of the resolution of the elastic equation. Section III describes the structural properties of NPs using the atomistic description and finally, as an illustration of structural properties changes, Sec. IV presents the comparison between vibration frequencies calculated by the atomistic model and the linear elasticity.

II. MODELS

A. Atomistic simulation: Shell model

The modeling of structural properties of ZnO NPs can be performed either by using *ab initio* first-principles calculations or by using classical semiempirical potentials. The computation of these quantities for NPs of size comparable to experimental ones, namely, few nanometers, would clearly be too expensive using the first technique. On another hand, semiempirical potentials provide a good description of static properties, i.e., precisely the domain concerned by our study. Hence we naturally choose to use a semiempirical potential. Erhart *et al.*³⁵ described a bond order potential for ZnO. Especially, elastic coefficients are very close to experimental ones. However, this model, as stated by its authors, is not suited for the modeling of NPs where the surface atoms on volume atoms ratio may become on the order of 1.

Other semiempirical potentials belong to the shell-model category. Atoms are ionic and modeled by a core and a shell. Pairwise shells experience a Born-Mayer potential. Coulomb forces couple all entities (core or shell) except the shell and the core belonging to the same ion which interact through a harmonic spring. We found two sets of parameters available for the modeling of ZnO in the literature: one from Binks³⁶ and one from Lewis and Catlow (LC).³⁷ We tested both of them. We found that the set of parameters from Binks acceptably reproduces interatomic distances, primitive cell volume, and elastic coefficients but fails to reproduce the phonon-dispersion curves of ZnO and especially the optical part. This discrepancy on optical phonons would in principle not be an issue for the modeling of static properties; however, it re-

TABLE I. Lattice parameters, density, cell volume and elastic coefficients of bulk ZnO calculated using the shell model of Lewis and Catlow compared to experimental data (Refs. 38–40). Elastic coefficients are expressed in gigapascal.

	LC model	Expt.
a (Å)	3.29	3.242
c (Å)	5.09	5.188
Density (g cm ⁻³)	5.71	5.6
Cell volume (Å ³)	47.35	47.77
C_{11}	233.66	209.7
C_{12}	110.42	121.1
C_{13}	103.51	105.1
C_{33}	185.90	210.9
C_{44}	72.84	42.5
C_{66}	61.61	44.3

veals an incorrect description of the atomic polarizabilities. Hence, we preferred to use the LC potential which acceptably reproduces optical-phonon-dispersion diagram. Although this potential has been designed in the 1980's, it is still used as a reference potential for ZnO.³⁵

1. Bulk properties: Validation of the model

Table I sums up the primitive cell properties and the elastic coefficients obtained by the LC potential for wurtzite ZnO and their corresponding experimental values. These quantities have been computed using the program GULP.^{41–43} Computed quantities show a very good agreement with experimental ones. Note that first-principles calculations using density-functional theory (DFT) [local-density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA)] reproduce experimental data with about the same precision.^{44,45} The phonon-dispersion diagram for the LC model correctly reproduces the experimental dispersion diagram.³⁵ Especially, due to the good agreement between the computed and experimental stiffness tensor, the low-frequency acoustical branches are well modeled. Note that since we will focus on acoustic vibrations of NPs at the end of the study, this agreement supports the relevance of the LC model.

2. Nanoparticles: Stabilization of polar surfaces

In this work, we aim to simulate nanostructures of ZnO with a prismatic shape as synthesized experimentally.¹⁴ The prism axis is parallel to the c axis of the wurtzite lattice. We design a prismatic NP with a hexagonal crystal structure.

Side surfaces of the prism are $(1\bar{1}00)$ facets. Two kinds of side surfaces can be exhibited: one where surface oxygen or zinc atoms have two first-nearest neighbors (only one in projection along the c axis) and one where they have three (two in projection along the c axis). Figure 1 illustrates these two surfaces. Only the second type of surface has been investigated while the first type has been found to be unstable against surface reconstruction using the LC

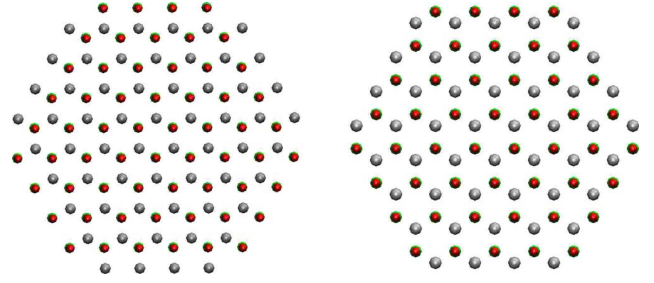


FIG. 1. (Color online) Two kinds of $(1\bar{1}00)$ surfaces before relaxation. On the left figure, surface oxygen or zinc atoms have two first-nearest neighbors (only one in projection along the c axis), whereas they have three on the right one (two in projection along the c axis). Zn and O atoms are, respectively, denoted in gray and red. These two figures represent two NPs of 1320 (left) and 864 (right) atoms projected along the (0001) direction before the minimization of the potential. Configurations of the first type (left figure) have been found to be unstable against surface reconstruction after minimization of the potential.

model after minimization of the potential. The studied surface type agrees with some recent density-functional theory calculations on ZnO nanowires.⁴⁶

Top and basis surfaces of the prism are (0001) and $(000\bar{1})$ surfaces. “Tasker type 3”⁴⁷ ZnO (0001) and $(000\bar{1})$ surfaces exhibit a nonzero dipole moment perpendicular to the surface. The alternation of oxygen and zinc layers creates a dipole that increases monotonically as a function of the crystal thickness and gives rise to a surface instability. Two main stabilization mechanisms of polar ZnO surfaces have been proposed: (1) reconstruction of the surface and (2) metallization of the surface by charge transfer. Recently, experimental studies⁴⁸ using atomic force microscopy corroborate theoretical predictions⁴⁹ based on DFT calculations. They show that infinite surfaces are stabilized by mechanism (1) involving a triangular structure. The triangular structure reconstruction in infinite (0001) and $(000\bar{1})$ surfaces is obtained by the removal of one fourth of surface atoms.

In this work, in addition to the necessary stabilization of the polar surfaces, we are constrained by the neutrality of the NP and by the fact that the number of (0001) and $(000\bar{1})$ surface atoms is not necessarily a multiple of 4. Hence, the design of neutral NPs with a triangular structure reconstruction on (0001) and $(000\bar{1})$ surfaces, which incidentally has not been demonstrated nor precisely described in NPs, becomes a very subtle art. For these reasons, we have decided to stabilize the polar surfaces by charge transfer. Zn-terminated surfaces are less positive and O-terminated surfaces are less negative by a factor that converges toward 0.75 with increasing NP size.^{50,51} The stabilization mechanism will not crucially affect the structural properties of the NP. Reconstruction and charge transfer both imply a modification of the charge density in the vicinity of (0001) and $(000\bar{1})$ surfaces. This charge peculiarity extends over two monolayers in the first case whereas over one in the second to be compared to the NP size.

TABLE II. Characteristics of the studied nanoparticles. Size is defined as $\text{size}=(hd^2)^{1/3}$ in Sec. IV B. Surface atoms are atoms whose number of first neighbors is different from the one in the bulk.

h (nm)	d (nm)	Size (nm)	Aspect ratio	N_{atoms}	Surface atoms
1.54	1.76	1.68	0.875	567	73.0%
2.06	2.45	2.31	0.92	864	59.7%
2.58	2.45	2.49	1.15	1056	56.8%
3.09	3.15	3.13	0.93	1950	48.0%
3.61	3.83	3.76	1.00	3240	41.5%
4.12	4.50	4.37	1.06	4998	36.5%

3. Methodology

Using a conjugate gradient algorithm, the NPs previously constructed are then relaxed by minimizing the overall potential energy to reach their equilibrium states. Our model omits the possible existence of surface reconstructions and dangling bonds. These aspects could correctly be addressed using more sophisticated techniques (for instance DFT or tight binding). Structural properties of NPs can then be calculated.

Concerning the phonon calculations, the dynamical matrix is computed and diagonalized to obtain eigenfrequencies and eigenvectors. The potential minimization procedure ensures that all vibration eigenfrequencies are real. We study in this work NPs with up to 5000 atoms, corresponding to sizes up to 4.4 nm. Table II reports the characteristics of the studied NP.

B. Continuum model: Elasticity

As already mentioned, calculations of structural properties of NPs using elasticity theory are done without any surface stress, so that only the first term in Eq. (1) remains. The NPs are constructed following the same scheme as for the atomistic model. However, NPs constructed from the bulk are in their equilibrium states for elasticity theory. The presence of surfaces in the NPs does not induce any volumic strain or stress since stress and strain in the NPs are uniformly null.

Concerning vibrations, phonon modes are calculated using the elastic coefficients obtained from the LC model in Table I. Eigenvectors displacement field $\vec{u}$ are solutions of the Navier equation in the scope of the linear elasticity theory

$$\rho\omega^2 u_i + \sum_{jkl} C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_l \partial x_j} = 0, \quad (2)$$

where ρ is the volumic mass, ω is the eigenfrequency, u_i is the i th component of the displacement field $\vec{u}$, and $\mathbf{C}$ is the fourth-order stiffness tensor. We compute acoustic vibration eigenfrequencies and eigenmodes using the scheme of Visscher *et al.*⁵² The advantage of this scheme is the possibility to solve the Navier equation for any geometry including the

elastic coefficients anisotropy. Visscher *et al.* proposed to expand the displacement field of eigenvectors on a polynomial basis. Resolution of Eq. (2) reduces then to matrix algebra. We use in this study polynomials of order up to 11 to ensure the precision and convergence of the method. Eigenfrequencies of the acoustic modes we will study remain unchanged by increasing the base above polynomials of order 11.

Vibrations of a free spherical particle were first studied by Lamb.⁵³ The case of isotropic elastic spheres embedded in a matrix has also been explored.^{54–58} Yadav *et al.*¹⁹ applied the Lamb theory to ZnO spherical NPs for comparison with experimental values; in the isotropic elasticity approximation (which is usually made), for a spherical NP of radius r , the eigenfrequency of a given mode scales as r^{-1} . This power law can easily be understood and extended to the case of anisotropic elastic coefficients. Normalizing spatial coordinates x_i by the typical size χ_i of the NP in that direction $x'_i = \frac{x_i}{\chi_i}$, Eq. (2) reads

$$\rho\omega^2 u_i + \sum_{jkl} \frac{C_{ijkl}}{\chi_l \chi_j} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x'_l \partial x'_j} = 0. \quad (3)$$

In the case of a spherical NP, all typical sizes χ_i are equal and proportional to the sphere radius r , so that for a given mode, ωr becomes independent of the NP radius even for anisotropic elastic coefficients. This power law has been experimentally checked on spherical NPs using vibration spectroscopy in numerous studies.^{59–63}

In our case, prismatic NPs have two typical sizes: their diameter d and their height h . The expression of the frequency ω as a function of d and h for a given mode is certainly very complex and at least far from being obvious. However, if we compare prismatic NPs at constant aspect ratio $\frac{h}{d}$, linear elasticity theory predicts again that ωd becomes independent of the NP size. For this reason, we will only study in Sec. IV vibration properties of NPs with aspect ratio (around) unity as shown in Table II.

III. STRUCTURAL PROPERTIES OF NANOPARTICLES

In this section, we discuss the equilibrium layout of NPs in the scope of the atomistic model compared to linear elasticity. As already mentioned, NPs constructed from the bulk are in equilibrium state in the scope of the elasticity model; thus, the comparison of displacement fields before and after relaxation in the scope of the atomistic model provides a direct comparison between the elastic and atomistic models. In the following, we consider a NP of 3.09 nm height and of 3.15 nm diameter, which is an intermediate size in our calculations and we describe it using cylindrical coordinates, with the z axis being the c axis of the hcp crystal, and the origin ($r=0$, $z=0$) is at the NP center of mass. Atoms, initially located as in bulk ZnO as represented in Fig. 2 (left), relax to the final structure shown on the right part of Fig. 2 by minimization of the interatomic potential. The relaxed NP is constricted in the $z=0$ plane and extended along the z axis. We precisely define the diameter and height of the NP as it would be measured experimentally, i.e., on the relaxed NP.

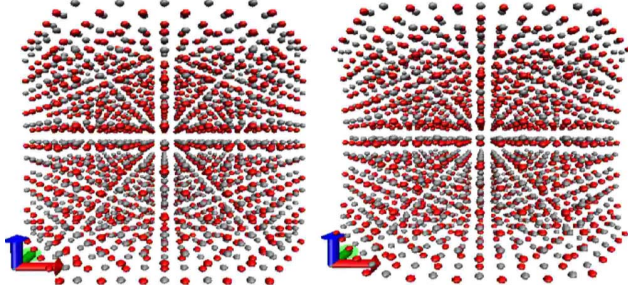


FIG. 2. (Color online) Perspective view along the $[1\bar{1}00]$ direction of a 3.09-nm-height and 3.15-nm-diameter ZnO nanoparticle before (left) and after (right) relaxation. Zn and O atoms are denoted in gray and red, respectively. Blue axis denotes the z axis parallel to the c axis of the hcp crystal structure.

The diameter is the largest distance between atoms in the $z = \pm h/2$ plane. The height is the largest vertical distance between atoms along the z axis.

Figure 3 presents the atomic displacements consecutively to the NP relaxation occurring along radial and axial directions (noted u_r and u_z , respectively) plotted vs r and z coordinates. Evaluation of the strain tensor inside the NP could easily be deduced from the displacement field using $\varepsilon_{rr} = \frac{\partial u_r}{\partial r}$, $\varepsilon_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z}$, and $\varepsilon_{rz} = \frac{1}{2}(\frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r})$. We choose to represent here the displacement field rather than the strain tensor to avoid a numerical derivation and to facilitate the interpretation.

Figure 3(a) shows that in the $z=0$ plane, atoms are all the more constricted as they are located near the side surface

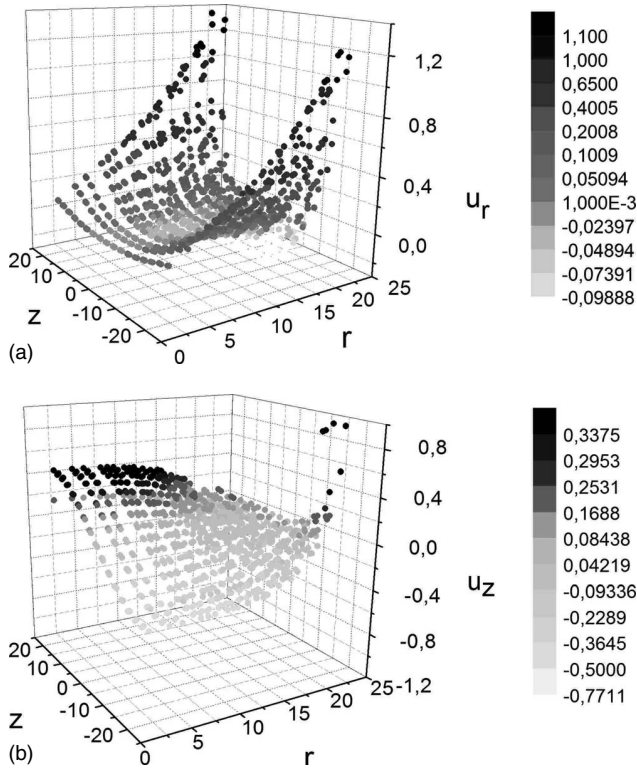


FIG. 3. Atomic displacements along (a) the radial direction and (b) the z direction vs r and z coordinates for a 3.09-nm-height and 3.15-nm-diameter NP. All quantities are in angstrom.

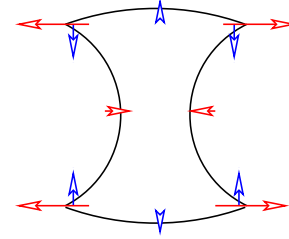


FIG. 4. (Color online) Sketch of the relaxed NP shape.

$r=d/2=15.7$ Å. In addition, this map also reveals that atoms near the (0001) and $(000\bar{1})$ surfaces have extended from the z axis of the NP. This extension increases with the radial position of the atom. Figure 3(b) reports atomic displacements along the z axis. Atoms located near the edges of the (0001) and $(000\bar{1})$ surfaces significantly move toward the $z=0$ plane whereas atoms in the core of the NP are moving in the opposite direction. Note that both Figs. 3(a) and 3(b) suggest atomic displacements up to about 1 Å. The displacement field revealed by Fig. 3 leads to a NP shape that is illustrated in Fig. 4. In Fig. 3, we consider a NP of 3.09 nm height and of 3.15 nm diameter. For smaller NPs, atomic displacements and surface effects become more important due to a greater surface/volume ratio but the qualitative description remains.

Figure 3 clearly shows a non-negligible displacement field even in the core of the NP. The atomic interactions induce a surface relaxation in the vicinity of the surface. To quantify the typical length of this relaxation in ZnO, Fig. 5 (top) plots the radial displacement field as a function of r in the $z=0$ plane for the biggest NP we can afford. This procedure ensures that the (0001) and $(000\bar{1})$ surfaces minimally interfere on atom displacements. Figure 5 reveals that surface relaxation in the plane $z=0$ induces an almost linear displacement in the NP core. The NP core is uniformly strained in volume with a typical value of $\varepsilon_{rr}=0.3\%$ (for the 4 nm NP). Note that such a uniform strain is compatible with

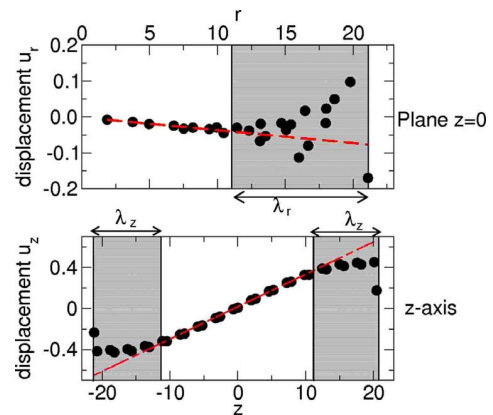


FIG. 5. (Color online) Zn and O displacement fields along radial direction (top) in the plane $z=0$ and along vertical direction (bottom) in the subspace $r=0$ for a 4998 atom NP ($h=4.0$ nm and $d=4.3$ nm). r and z are reported in angstrom. Regions where surface relaxation is significant are patterned. Dashed line is a linear regression of the displacement field in the NP core.

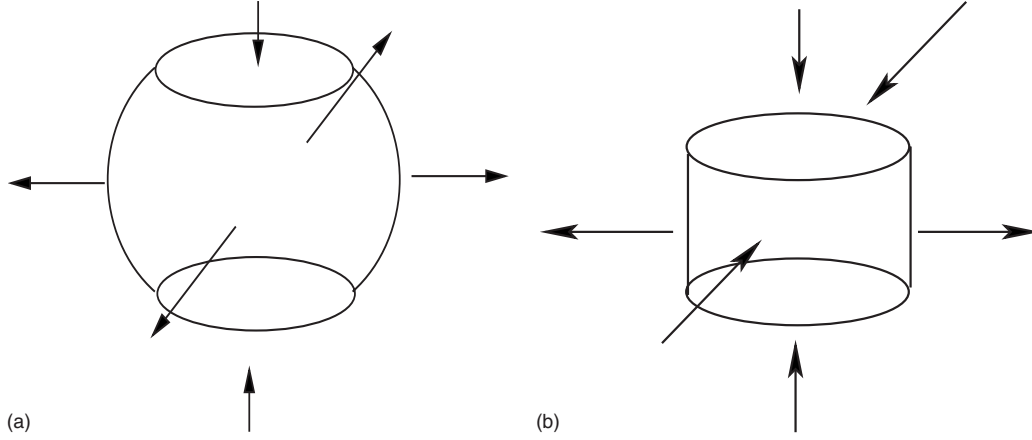


FIG. 6. Schematic illustration of the extensional (left) and peanut (right) modes.

the Laplace law mentioned above.¹¹ In ZnO, the typical length scale characterizing the surface relaxation is measured after removing the linear part of the displacement field (not shown). We find $\lambda_r \approx 1$ nm. An analogous protocol is used on the z axis in Fig. 5 (bottom) to quantify the relaxation of (0001) and (000 $\bar{1}$) surfaces. We find $\lambda_z \approx 1$ nm and a typical value of $\varepsilon_{zz}=3\%$ in the core of the NP.

As a matter of fact, we can expect a significant effect of surface relaxation on experimentally measured structural properties of NP when size and surface relaxation length turn to be of the same order of magnitude, i.e., $r=\lambda_r=1$ nm; indeed, for a NP of 2 nm diameter and of 2 nm height, the surface relaxation involves 100% of the volume of the NP. Note that for NP of radius $r=3\lambda_r=3$ nm the surface relaxation already involves about $\frac{h\pi r^2-(h-2\lambda_z)\pi(r-\lambda_r)^2}{h\pi R^2}=70\%$ of the volume of the NP. In Sec. IV, we illustrate these structural properties changes by the study of acoustic vibration properties of these NPs.

IV. ACOUSTIC PHONONS

A. Observable vibration modes

Vibration spectroscopy^{59–63} is able to check the eigenfrequencies power-law scaling as r^{-1} for a spherical NP of radius r . In this part, we illustrate the modification of structural properties of ZnO nanoparticles by analyzing their vibration eigenfrequencies size dependence. Yadav *et al.*¹⁹ studied by Raman scattering the acoustic vibration modes of ZnO spherical NPs with diameter varying from 5 to 10 nm. In a homogeneous elastic sphere, the most studied case, eigenmodes can be separated into two categories: spheroidal and torsional modes. Essentially, spheroidal modes are observable by Raman or time-resolved spectroscopy. In the following, among the thousands eigenmodes of a NP, we focus on two spheroidal modes: the breathing ($l=0$ and $n=1$ using Yadav *et al.*¹⁹ notations) and quadrupolar modes ($l=2$ and $n=1$) since they are the most observable modes by the cited experimental techniques because of their high interaction with electronic states via potential deformation mechanism. Note that time-resolved experiments are sensible to the breathing mode, while Raman spectroscopy detects both breathing and quadrupolar modes.⁶⁴

The quadrupolar mode of a sphere consists in a biaxial constriction of a planar section of the sphere while the orthogonal direction of the plane is expanding, and vice versa. The breathing mode consists in a succession of isotropic extensions/constrictions of the whole sphere.

When studying prismatic NPs, we consider the two following modes derived from the quadrupolar mode of an isotropic sphere: (i) if the extension occurs in the $z=0$ plane then the constriction is axial, this mode is called the extensional mode, and (ii) if the constriction is in a $\theta=C^{st}$ plane, the extension is in $\theta'=C^{st}+\pi/2$ direction. From a top view of this mode the particle would look like a peanut; we call this mode the peanut mode. Figure 6 illustrates schematically both extensional and peanut modes. In addition, we consider a breathing mode of a prismatic NP (aspect ratio unity) which is similar to the one of a sphere. Note that analytical calculations of NP vibration modes have never been performed in a prism but in a close geometry, namely, the cylinder. However, these calculations most often assume an infinitely long cylinder and isotropic elastic coefficients^{65,66} which can obviously not be compared to our prism of aspect ratio unity with an hcp crystal structure.

Visscher *et al.*⁵² method allows a precise calculation of the vibration eigenfrequencies of a prism. We find that the three modes' breath, extensional and peanut frequencies are not degenerated. Especially, the anisotropic shape breaks the degeneracy of the peanut and extensional mode frequencies (that exists in a sphere with elastic isotropy). Moreover, this breaking is reinforced by the anisotropy of the stiffness tensor of ZnO.

Atomistic calculations confirm this point. In the case of $h=3.09$ nm and $d=3.15$ nm NP, the extensional mode was found at $\omega_{\text{ext}}=26.0$ cm⁻¹, while the peanut mode was found at $\omega_{\text{pea}}=26.7$ cm⁻¹. However, experimentally, since acoustic phonons peaks of NPs have a typical full width at half maximum of ~ 10 cm⁻¹ in Raman spectra¹⁹ (mainly due to inhomogeneous broadening), the splitting between extensional and peanut modes could hardly be observable by Raman spectroscopy for such NP. Only for very small NPs (typically ≤ 2.0 nm), we find $\omega_{\text{ext}}=35.6$ cm⁻¹ and $\omega_{\text{pea}}=40.0$ cm⁻¹ ($h=2.06$ nm and $d=2.25$ nm). The difference becomes significant.

TABLE III. Comparison between breathing and quadrupolar mode frequencies of spherical NP ($d=3.4$ nm) derived from Eqs. (7) and (8) of Ref. 19 and breathing, extensional, and peanut modes of prismatic NP ($h=3.09$ nm and $d=3.15$ nm).

Sphere			
	ω_{br}^{sph} (cm^{-1})	ω_{quad}^{sph} (cm^{-1})	
Eqs. (7) and (8) of Ref. 16	55.9	22.1	
Prism			
	ω_{br} (cm^{-1})	ω_{ext} (cm^{-1})	ω_{pea} (cm^{-1})
Atomistic	55.9	26.0	26.7
Elasticity (Visscher)	56.5	23.3	24.8

In the following, we will focus on the breathing and extensional mode since observation of both peanut and extensional modes may experimentally be arduous. Orders of magnitude of eigenfrequencies of prism vibrations calculated using both atomistic calculations and elasticity theory can be compared to values obtained from Eqs. (7) and (8) of Ref. 19 giving the breathing and quadrupolar mode frequencies of ZnO spherical NP. These last equations satisfactorily describe experimental values for NPs whose diameters exceed 5 nm. Following these equations, the breathing and quadrupolar mode frequencies of a 3.4-nm-diameter spherical NP would be $\omega_{br}^{sph}=55.9$ cm^{-1} and $\omega_{quad}^{sph}=22.1$ cm^{-1} . Using the atomistic description with a prismatic NP involving the same volume $h=3.09$ nm and $d=3.15$ nm, the breathing and the extensional mode frequencies are, respectively, 55.9 and 26.0 cm^{-1} . Linear elasticity (through Visscher scheme) provides 56.5 and 23.3 cm^{-1} . Table III sums up this comparison.

Observation of Table III reveals that both calculations in the framework of the shell model and the theory of elasticity lead to frequencies which are close to those measured by Raman-scattering experiments. This point is an important result that supports the relevance of our calculations. In addition, both shell model and theory of elasticity provide frequencies in a close proximity for a 3.4 nm NP. We now analyze how these frequencies vary with the NP size.

B. Atomistic vs elastic model

In the following, we compare the size dependence of breathing and quadrupolar mode frequencies computed by the atomistic and elastic models. Identification of modes has been performed using a systematic projection of atomistic modes on elastic ones and using a careful analysis of the displacement fields of modes. As explained in Sec. II B, vibration mode frequencies follow a $1/size$ power law in the elastic model as soon as only one characteristic length exists in the NP, which requires a fixed aspect ratio. The characteristic size of the NP is defined as $size=(hd^2)^{1/3}$.

If fixing the aspect ratio to unity is not an issue in the elastic model, it may not be the case using the atomistic

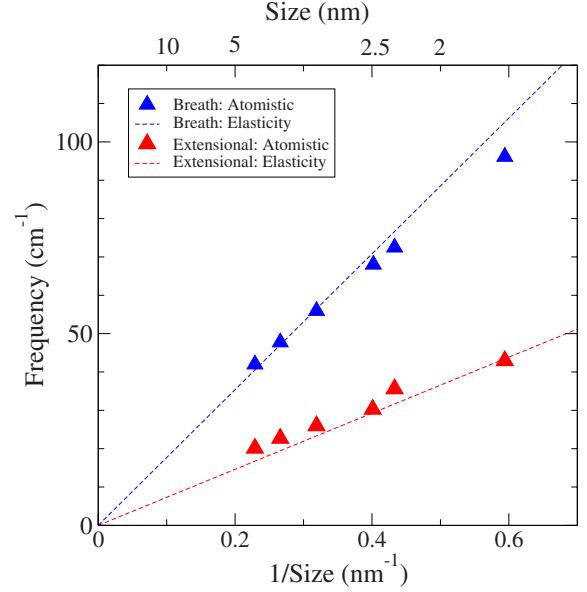


FIG. 7. (Color online) Frequencies of the breathing and extensional modes vs $1/size$ deduced from both atomistic and continuous models.

description. Heights and diameters are discrete and are chosen so as not to lead to a surface reconstruction after relaxation (see Sec. II A 2). Therefore, and especially for very small NP, aspect ratio may not exactly match unity (1.15 in the worst case in Table II).

Figure 7 reports the breathing and extensional mode frequencies calculated both in the atomistic approach and the elasticity theory. Atomistic calculations were performed on NPs up to size=4.37 nm ($h=4.12$ nm and $d=4.50$ nm), which corresponds to ~ 5000 atoms. The global agreement between atomistic and elasticity models is rather good.

Focusing on the breathing mode, Fig. 7 reveals that ω_{br} is satisfactorily described by the theory of elasticity above an approximate characteristic size of 2.5 nm. The difference between the elastic and atomistic calculations is not significant for larger NPs. ω_{br} in the case of atomistic calculations is ~ 1.6 cm^{-1} higher than in the case of the elastic model for the 4.4 nm NP. However, this difference becomes significant when reducing the NP size. For smaller NPs, ω_{br} evaluated by atomistic model is found 9 cm^{-1} lower than by linear elasticity. Thus, calculating ω_{br} by means of the theory of elasticity, one would commit a $\sim 10\%$ error on the value of ω_{br} for a 1.5-nm-size NP. Note that experimental setup resolution is below 9 cm^{-1} .

On another side, concerning the extensional mode frequencies, atomistic calculations predict a value 3 cm^{-1} higher than the elasticity theory for the largest NP. Surprisingly, the agreement between atomistic model and the elasticity model is better for the smallest NPs.

We emphasize that we take care in our study to use for elastic model the stiffness tensor provided by the LC model. Moreover, we are considering acoustic phonons of typical wavelengths $q \approx 1/size$, which corresponds in our case to phonons with $q < \frac{1}{5}q_{BZ}$ where q_{BZ} corresponds to the Brillouin-zone border wave vector. In this region of the Brillouin zone, the acoustic phonons are well described by the

loun zone, the dispersion is linear and well described by a stiffness tensor.

Consequently, we attribute the discrepancy between atomistic and elastic models to the surface effects. We identify three possible mechanisms induced by surface effects that can explain this result.

First, the Laplace law, as long as one can still define a NP core where the strain field is homogeneous, predicts an increase in the pressure (or more rigorously, in the stress tensor) in this NP core. This pressure may induce an increase in vibration eigenfrequencies compared to the unconstrained elastic model. This effect may be disconnected to the other effects described below, investigating NPs whose sizes are much larger than the surface relaxation length λ and whose strain field in the NP is weak compared to the linear elasticity domain limits. Unfortunately, due to computer limitations, we are not able to provide vibration frequencies for bigger particles than 4.4 nm using atomistic simulations.

Second, as already suggested, we expect a modification of vibration eigenfrequencies scaling law due to inhomogeneous strained field in the vicinity of the surface when the surface relaxation length λ becomes comparable to the NP size.

Third, as shown above in Sec. III, when decreasing the NPs size, the strain fields in the NP become comparable (we measured a strain of 3%) to usual linear elasticity limits, so that anharmonic effects may become an issue. In our atomistic study, we use a harmonic description by calculating the dynamical matrix, but we address the anharmonicity of the semiempirical LC potential that can be involved by a significant strain in the NP.

All of these effects are induced by surface effects. Coming back to Fig. 7, if one could hardly think about experimentally detecting surface effects by studying the extensional mode since differences between elastic and atomistic frequencies are not experimentally significant, the study of the breathing mode as a function of $1/\text{size}$ may reveal these surface effects by studying NP of typical size of 2.5 nm and below. Especially, note that the breathing mode frequency is not a linear function of $1/\text{size}$. Finally, note that a typical size of 2.5 nm is on the order of twice the surface relaxation length, suggesting that the second mechanism mentioned above is dominating.

V. CONCLUSION

We first show that surface effects may involve a significant displacement field in NPs. We describe this displacement field showing how the NP is strained by performing

atomistic calculations, a powerful tool that takes into account all surface effects. Although the LC potential certainly fails to reproduce all the characteristics of ZnO systems, we believe that such potential clearly allows a more accurate description of ZnO NPs than elasticity theory. In this study, we have used the theory of elasticity without taking into account surface effects. Artificially including a surface stress in elasticity theory would not presumably⁶⁷ help to reduce the discrepancies. A surface relaxation length of about 1 nm can no longer be omitted in ZnO NPs of a few nanometers. It is remarkable that surface effects and especially surface relaxation effects are so significant on strain fields in ZnO NPs. We believe that the long atomic interaction range in ZnO is essential to warrant a high surface relaxation length.

Second, we illustrate surface effects by showing that acoustic vibration eigenfrequencies of NPs can be altered by surface effects. We show that if globally elasticity provides a good description of both breathing and extensional mode frequencies, i.e., elasticity provides these frequencies with an accuracy smaller than the experimental one for most of the studied NPs, elasticity fails to reproduce with the same accuracy the breathing mode frequencies of very small NPs. An important point is that, in the case of ZnO, this failure occurs for typical NP size, on the order of 2.5 nm (breathing mode) available experimentally.¹⁴ Since NPs low-frequency vibration spectroscopy of such small NP is achievable, results presented in this work give reasonable hopes to observe these surface effects experimentally by vibration spectroscopy and especially a nonlinearity in the modes frequencies as a function of the inverse NP size.

In addition, this study may easily be extended to other materials. One can expect the strongest effects of the inhomogeneous strain field in ionocovalent materials (ZnO, ZnS, CdSe, etc.) and small effects in covalent compounds (Si, Ge, etc.), with the case of metals being an intermediate case. This distinction between materials is however only schematic. Sun *et al.*⁶⁸ showed a surface relaxation length in gold NPs comparable to the one found in this work whereas Meyer *et al.*¹¹ found a surface relaxation length of about 0.7 nm in silver nanoparticles. Note however that the inhomogeneity of the strain field in the vicinity of surface is characterized by the surface relaxation length and an amplitude. A detailed comparative study of inhomogeneous strain fields in different materials will thus be welcomed to address this point.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to acknowledge L. Saviot, J. Morillo, and V. Paillard for useful discussions and comments.

*combe@cemes.fr

†chassain@cemes.fr

‡demangeo@cemes.fr

¹A. Hoshino, K. Fujioka, T. Oku, M. Suga, Y. F. Sasaki, T. Ohta, M. Yasuhara, K. Suzuki, and K. Yamamoto, *Nano Lett.* **4**, 2163

(2004).

²W. Cheng, S. F. Ren, and P. Y. Yu, *Phys. Rev. B* **68**, 193309 (2003).

³J. Y. Marzin, J. M. Gérard, A. Izraël, D. Barrier, and G. Bastard, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 716 (1994).

- ⁴P. Nozières, *Solids Far from Equilibrium* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992), p. 1.
- ⁵H. Ibach, *Surf. Sci. Rep.* **29**, 195 (1997).
- ⁶W. Haiss, *Rep. Prog. Phys.* **64**, 591 (2001).
- ⁷P. Müller and A. Saúl, *Surf. Sci. Rep.* **54**, 157 (2004).
- ⁸Another term involving the strain tensor excess and the stress tensor at the surface usually appears in the expression of dF . However, in the following we will only consider NP with free boundary conditions, so that the stress tensor is null at the surface.
- ⁹R. Shuttleworth, *Proc. Phys. Soc., London, Sect. A* **63**, 444 (1950).
- ¹⁰C. Solliard and M. Flueli, *Surf. Sci.* **156**, 487 (1985).
- ¹¹R. Meyer, S. Prakash, and P. Entel, *Phase Transitions* **75**, 51 (2002).
- ¹²C. Jagadish and S. J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures* (Elsevier, New York, 2006), Vol. 1.
- ¹³Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- ¹⁴M. L. Kahn, T. Cardinal, B. Bousquet, M. Monge, V. Jubera, and B. Chaudret, *ChemPhysChem* **7**, 2392 (2006).
- ¹⁵M. Touzani and M. Wortis, *Phys. Rev. B* **36**, 3598 (1987).
- ¹⁶J. J. Métois, A. Saúl, and P. Müller, *Nature Mater.* **4**, 238 (2005).
- ¹⁷H. Frase, B. Fultz, and J. L. Robertson, *Phys. Rev. B* **57**, 898 (1998).
- ¹⁸U. Stuhr, H. Wipf, K. H. Andersen, and H. Hahn, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1449 (1998).
- ¹⁹H. K. Yadav, V. Gupta, K. Sreenivas, S. P. Singh, B. Sundarakanann, and R. S. Katiyar, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 085502 (2006).
- ²⁰G. Mariotto, M. Montagna, E. D. G. Viliani, S. Lefrant, E. Rzepka, and C. Mai, *Europhys. Lett.* **6**, 239 (1988).
- ²¹M. Ivanda, K. Babocsi, C. Dem, M. Schmitt, M. Montagna, and W. Kiefer, *Phys. Rev. B* **67**, 235329 (2003).
- ²²V. A. Fonoberov and A. A. Balandin, *Phys. Rev. B* **70**, 233205 (2004).
- ²³M. A. van Dijk, M. Lippitz, and M. Orrit, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 267406 (2005).
- ²⁴H.-C. Weissker, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **67**, 245304 (2003).
- ²⁵F. Ramirez, P. R. Heyliger, A. K. Rappé, and R. G. Leisure, *Phys. Rev. B* **76**, 085415 (2007).
- ²⁶F. Ramirez, P. R. Heyliger, A. K. Rappé, and R. G. Leisure, *J. Acoust. Soc. Am.* **123**, 709 (2008).
- ²⁷N. Combe, J. R. Huntzinger, and A. Mlayah, *Phys. Rev. B* **76**, 205425 (2007).
- ²⁸A. Kara and T. S. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1453 (1998).
- ²⁹A. Kara and T. S. Rahman, *Surf. Sci. Rep.* **56**, 159 (2005).
- ³⁰R. Meyer, L. J. Lewis, S. Prakash, and P. Entel, *Phys. Rev. B* **68**, 104303 (2003).
- ³¹P.-J. Wu, Y. P. Stetsko, K.-D. Tsuei, R. Dronyak, and K. S. Liang, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 161911 (2007).
- ³²K. A. Alim, V. A. Fonoberov, and A. A. Balandin, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 053103 (2005).
- ³³V. A. Fonoberov and A. A. Balandin, *Phys. Status Solidi C* **1**, 2650 (2004).
- ³⁴P.-M. Chassaing, F. Demangeot, V. Paillard, A. Zwick, N. Combe, C. Pagès, M. L. Kahn, A. Maisonnat, and B. Chaudret, *Phys. Rev. B* **77**, 153306 (2008).
- ³⁵P. Erhart, N. Juslin, O. Goy, K. Nordlund, R. Müller, and K. Albe, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 6585 (2006).
- ³⁶D. J. Binks, Ph.D. thesis, University of Surrey, 1994.
- ³⁷G. Lewis and C. Catlow, *J. Phys. C* **18**, 1149 (1985).
- ³⁸T. B. Bateman, *J. Appl. Phys.* **33**, 3309 (1962).
- ³⁹J. Albertsson, S. Abrahams, and A. Kvik, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **45**, 34 (1989).
- ⁴⁰E. H. Kisi and M. Elcombe, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **45**, 1867 (1989).
- ⁴¹J. Gale, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 629 (1997).
- ⁴²J. D. Gale, *Philos. Mag. B* **73**, 3 (1996).
- ⁴³J. Gale and A. Rohl, *Mol. Simul.* **29**, 291 (2003).
- ⁴⁴R. Ahuja, L. Fast, O. Eriksson, J. M. Wills, and B. Johansson, *J. Appl. Phys.* **83**, 8065 (1998).
- ⁴⁵J. Serrano, A. H. Romero, F. J. Manjón, R. Lauck, M. Cardona, and A. Rubio, *Phys. Rev. B* **69**, 094306 (2004).
- ⁴⁶H. Xu, A. L. Rosa, Th. Fraunheim, R. Q. Zhang, and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 031914 (2007).
- ⁴⁷P. W. Tasker, *J. Phys. C* **12**, 4977 (1979).
- ⁴⁸F. Ostendorf, S. Torbrügge, and M. Reichling, *Phys. Rev. B* **77**, 041405(R) (2008).
- ⁴⁹O. Dulub, U. Diebold, and G. Kresse, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 016102 (2003).
- ⁵⁰C. Noguera, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, R367 (2000).
- ⁵¹J. M. Carlsson, *Comput. Mater. Sci.* **22**, 24 (2001).
- ⁵²W. M. Visscher, A. Migliori, T. M. Bell, and R. A. Reinert, *J. Acoust. Soc. Am.* **90**, 2154 (1991).
- ⁵³H. Lamb, *Proc. London Math. Soc.* **13**, 187 (1882).
- ⁵⁴A. Tamura, K. Higeta, and T. Ichinokawa, *J. Phys. C* **15**, 4975 (1982).
- ⁵⁵P. Verma, W. Cordts, G. Irmer, and J. Monecke, *Phys. Rev. B* **60**, 5778 (1999).
- ⁵⁶D. B. Murray and L. Saviot, *Phys. Rev. B* **69**, 094305 (2004).
- ⁵⁷L. Saviot, D. B. Murray, and M. C. Marco de Lucas, *Phys. Rev. B* **69**, 113402 (2004).
- ⁵⁸H. Portales, L. Saviot, E. Duval, M. Fujii, S. Hayashi, N. D. Fatti, and F. Vallée, *J. Chem. Phys.* **115**, 3444 (2001).
- ⁵⁹A. Arbouet, N. D. Fatti, and F. Vallée, *J. Chem. Phys.* **124**, 144701 (2006).
- ⁶⁰N. Del Fatti, C. Voisin, F. Chevy, F. Vallée, and C. Flytzanis, *J. Chem. Phys.* **110**, 11484 (1999).
- ⁶¹B. Palpant, H. Portales, L. Saviot, J. Lermé, B. Prével, M. Pel-larin, E. Duval, A. Perez, and M. Broyer, *Phys. Rev. B* **60**, 17107 (1999).
- ⁶²A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, A. Vilà, and J. R. Morante, *J. Appl. Phys.* **90**, 1550 (2001).
- ⁶³A. Tanaka, S. Onari, and T. Arai, *Phys. Rev. B* **47**, 1237 (1993).
- ⁶⁴E. Duval, *Phys. Rev. B* **46**, 5795 (1992).
- ⁶⁵A. E. Love, *Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity*, 4th ed. (Dover, New York, 1944).
- ⁶⁶M. Mofakhami, H. Toudeshky, and S. Hashemib, *J. Sound Vib.* **297**, 293 (2006).
- ⁶⁷Including a surface stress in elasticity theory would particularly complicate the resolution of the Navier equation. However, these difficulties may be overcome using a finite element method.
- ⁶⁸D. Y. Sun, X. G. Gong, and X. Q. Wang, *Phys. Rev. B* **63**, 193412 (2001).

From the inverted pendulum to the periodic interface modes

Nicolas Combe^{1,2,a}

¹ Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales, CNRS UPR 8011, 29 rue J. Marvig, BP 94347, 31055 Toulouse cedex 4, France

² Université de Toulouse, UPS, 31055 Toulouse, France

Received 27 June 2012 / Received in final form 24 October 2012

Published online 28 January 2013 – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2013

Abstract. The physics of the spatial propagation of monochromatic waves in periodic media is related to the temporal evolution of the parametric oscillators. We transpose the possibility that a parametric pendulum oscillates in the vicinity of its unstable equilibrium position to the case of monochromatic waves in a lossless unidimensional periodic medium. We develop this concept, that can formally applies to any kind of waves, to the case of longitudinal elastic wave. Our analysis yields us to study the propagation of monochromatic waves in a periodic structure involving two main periods. We evidence a class of phonons we refer to as periodic interface modes that propagate in these structures. These modes are similar to the optical Tamm states exhibited in photonic crystals. Our analysis is based on both a formal and an analytical approach. The application of the concept to the case of phonons in an experimentally realizable structure is given. We finally show how to control the frequencies of these phonons from the engineering of the periodic structure.

Waves in periodic media have focused the interest of many scientists and have found numerous applications (mirrors, filters, etc.) in different branches of physics: phonons (elastic waves) in crystalline solids or in phononic crystals [1], electromagnetic (EM) waves in photonic crystals [2], electron wave functions in crystalline solids [3] or electronic superlattices [4]. An essential property of the waves propagation in these structures is the existence of band gaps (BG) in which the amplitude of a monochromatic wave exponentially varies, hence corresponding to non-physical states in infinite media. Outside of these gaps, monochromatic waves are spatially (pseudo-) periodic.

In phononic crystals, derived from the existence of Rayleigh and Stoneley waves associated to a surface or an interface, an unconventional type of acoustic waves has been exhibited in superlattices (SL) [5–7] or related structures [8]. Provided a component of the wave vector parallel to the SL interfaces (in-plane wave vector) different from zero, the spatial dependence perpendicular to the interfaces of the wave function (displacement) is a pseudo-periodic function displaying a succession of growing and decreasing exponentials in each layer of the SL, the amplitude of the wave function being bounded. The wave function of this unconventional type of acoustic waves thus present a high amplitude in the vicinity of some interfaces and are thus periodically localized at these interfaces.

Concerning optical phonons, an analogous unconventional wave has been evidenced, namely interface optical phonons. Interface optical phonons with a wave vector perpendicular to the SL interfaces (zero in-plane wave

vector) have been experimentally evidenced in a GaAs-AlAs SL by Raman scattering [9]. Their frequencies fall in the BG of the SL, and their wave functions display a succession of growing and decreasing exponentials in each subset of the SL [10].

Some different though related unconventional waves have been exhibited in photonic crystals: their wave functions are composed of an oscillating function whose amplitude displays a succession of growing and decreasing exponentials in a photonic crystal. Contrary to the unconventional phonons derived from the Rayleigh and Stoneley waves, these modes can propagate in a periodic unidimensional structure with a zero in-plane wave vector. A coupled resonator optical wave guide (CROW) [11,12], a photonic crystal presenting some periodic impurities (the resonator or cavities) can support the propagation of such modes. If the size of the cavities is judiciously chosen, some waves falling in the BG of the photonic crystal can propagate through the CROW with a zero in-plane wave vector: the cavities are thus coupled through oscillating waves with evanescent amplitudes. Structures made of two conjugated SLs [13] and of two different semi-infinite photonic crystals with a common interface and with overlapping BG [14] have also been shown to support the propagation of these unconventional modes. In this latter case, these unconventional modes are called optical Tamm states. The amplitudes of these modes are evanescent in each photonic crystal. Optical Tamm states have been experimentally evidenced [15,16] in finite structures.

In this manuscript, a general physical interpretation of these latter unconventional modes is given. The equivalence [17] between the physics of the spatial

^a e-mail: combe@cemes.fr

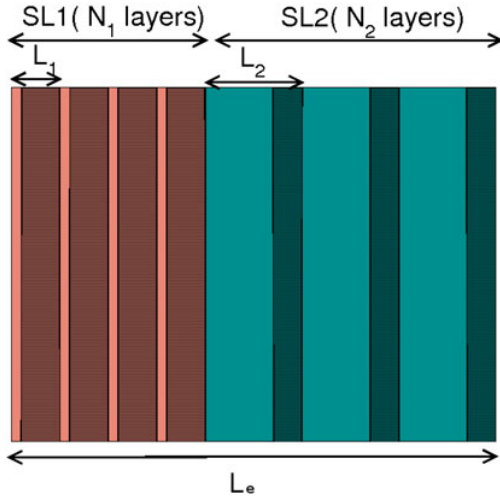


Fig. 1. (Color online) Sketch of the elementary cell of a SSL (unit cell “ABABABABCD CDCD”). The dark green and red background colors correspond to the SL1 (unit cell of the type “AB”) and SL2 (unit cell of the type “CD”) regions: dark green, dashed dark green, red and dashed red regions, respectively represent A,B,C,D materials.

propagation of monochromatic waves in a lossless unidimensional infinite periodic (LUIP) medium and the one of the temporal evolution of the parametric oscillator in classical mechanics is exploited to evidence the unconventional waves analogous to optical Tamm states: these waves can be considered as the transposition of the striking possibility for an oscillator to oscillate in the vicinity of an unstable equilibrium position using a parametric excitation (for instance in the inverted pendulum experiment). Since, to our knowledge, such modes analogous to optical Tamm states, have never been reported in the case of elastic waves propagating in an unidimensional structure, the propagation of elastic waves (with a zero in-plane wave vector) in SL will be considered here.

The transposition of the inverted pendulum experiment to the case of phonons in an unidimensional structure, yields us to consider the propagation of a monochromatic wave in a periodic structure involving two main (judiciously chosen) periods: a SL whose unit cell (e.g. a unit cell of the type “ABABABABCD CDCD”) contains two finite periodic subsets (e.g. “ABABABAB” and “CD CDCD”) having some overlapping regions of their BG is an example of such medium (see also [18]). In the following, such SL will be referred as a supersuperlattice (SSL). The sketch of the elementary unit cell of a SSL is depicted in Figure 1. The unconventional type of monochromatic waves, referred as periodic interface modes (PIM) in this work will be studied and described: they propagate in a SSL while their frequencies belong to an overlapping region of the BG of each subset (e.g. “ABABABAB” and “CD CDCD”). The amplitude of such waves exponentially varies in each subset in an opposite way, but exhibits a sinusoidal envelope in the whole structure.

In Section 1, the equivalence between the spatial propagation of phonons in a LUIP medium and the temporal evolution of a parametric oscillator is detailed. Transposing the possibility for a parametric oscillator to oscillate in the vicinity of an unstable equilibrium position, some heuristic arguments why to consider the propagation of waves in a periodic structure involving two main periods are provided. In Section 2, using a formal expression of the wave equation, an analytic framework that yields an approximated analytical expression of the wave function for the PIM is given. In Section 3, the preceding analysis is applied to the case of the propagation of phonons in achievable structures. Finally, Section 4 is devoted to the discussion.

1 Heuristic arguments

1.1 The wave propagation in a LUIP medium and the parametric oscillator

As exploited recently [17], the physics of the propagation of a monochromatic wave in a LUIP medium is equivalent to that of the temporal evolution of a parametric oscillator. In the following, all considered waves are monochromatic.

Let us consider the propagation of an elastic wave in a LUIP medium (direction z , period λ_s). In addition, the case of a longitudinal elastic wave with normal incidence (zero in-plane wave vector) is considered. Using the linear elasticity theory [19], the displacement field associated to an elastic wave of angular frequency ω writes $\mathbf{U}(z, t) = \mathbf{U}(z, \omega)e^{i\omega t}\mathbf{z}$ and is solution of the Navier equation:

$$C(z)\frac{d^2\mathbf{U}}{dz^2}(z, \omega) + \frac{dC}{dz}(z)\frac{d\mathbf{U}}{dz}(z, \omega) + \rho(z)\omega^2\mathbf{U}(z, \omega) = 0, \quad (1)$$

where $C(z)$ and $\rho(z)$ are the elastic coefficient c^{zzzz} (or C_{33} using the Voigt notation) and the mass density, respectively. Setting $\mathbf{U}(z, \omega) = Q(z, \omega)u(z, \omega)$ with $Q(z, \omega)$ satisfying $2C\frac{dQ}{dz} + \frac{dC}{dz}Q = 0$, $u(z, \omega)$ is solution of:

$$\frac{d^2u}{dz^2}(z, \omega) + p(z, \omega)u(z, \omega) = 0, \quad (2)$$

where $p(z, \omega) = \frac{\rho\omega^2}{C} - \frac{1}{2C}\frac{d^2C}{dz^2} + \frac{1}{4C^2}\left[\frac{dC}{dz}\right]^2$.

In a LUIP medium, the function $p(z, \omega)$ in equation (2) is real and periodic (period λ_s and wave number $k_s = \frac{2\pi}{\lambda_s}$). Equation (2) is a Hill equation. The qualitative behaviour of the solutions of equation (2) can be deduced from a peculiar case of the Hill equation, the Mathieu equation: equation (2) reduces to a Mathieu equation by considering a sinusoidal variation of $p(z, \omega)$ or limiting the Fourier series of $p(z, \omega)$:

$$p(z, \omega) \approx p_0(\omega) + p_1(\omega)\cos(k_s z) \quad (3)$$

$$\Rightarrow \frac{d^2u}{d\tilde{z}^2}(\tilde{z}) + [\tilde{\eta}_0(\omega) + 2\tilde{\alpha}(\omega)\cos(2\tilde{z})]u(\tilde{z}) = 0, \quad (4)$$

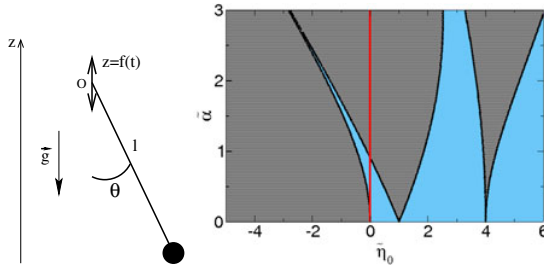


Fig. 2. (Color online) (a) Sketch of a parametric pendulum, (b) phase diagram of equation (6). (Pseudo-) periodic and exponential solutions are in blue and dashed regions. A vertical red line points up $\tilde{\eta}_0 = 0$.

where $\tilde{\eta}_0(\omega) = \frac{4p_0(\omega)}{k_s^2}$ is a positive quantity, $\tilde{\alpha}(\omega) = \frac{2p_1(\omega)}{k_s^2}$, $\tilde{z} = \frac{k_s z}{2}$ and where the dependence of u on ω has been dropped for clarity reasons. Equation (4) is a Mathieu equation. In the following, all dimensionless quantities (or in reduced unit) will have an over-tilde.

Provided that one interprets the space variable $\tilde{z}$ in equation (4) as a time variable, equation (4) for the spatial propagation of waves is similar to the temporal evolution equation of a parametric oscillator. A common example of a parametric oscillator is a simple pendulum whose suspension point has a vertical motion $z = f(t)$, with f a periodic function (angular frequency ω_s): see Figure 2a. The study of the stability of its fixed points θ_0 yields the following Hill equation for the deviation $u = \theta - \theta_0$ with θ the angle of the pendulum:

$$l \frac{d^2 u}{dt^2} + \epsilon \left[g + \frac{d^2 f(t)}{dt^2} \right] u = 0, \quad (5)$$

where l and g are, respectively, the length of the pendulum and the standard gravity. The state of the pendulum is characterized by $\mathbf{u} = (u, \frac{du}{dt})$. In equation (5), $\epsilon = 1$ for the study of the stable fixed point $\theta_0 = 0$ and $\epsilon = -1$ for the unstable one $\theta_0 = \pi$. Equation (5) reduces to the Mathieu equation when the parametric excitation is sinusoidal $z = -z_0 \cos(\omega_s t)$:

$$\frac{d^2 u}{d\tilde{t}^2} + [\tilde{\eta}_0 + 2\tilde{\alpha} \cos(2\tilde{t})] u = 0, \quad (6)$$

with $\tilde{t} = \frac{\omega_s t}{2}$, $\tilde{\eta}_0 = \epsilon \frac{4\omega_s^2}{\omega_s^2}$ and $\tilde{\alpha} = \epsilon 2z_0/l$ and where $\omega_0^2 = g/l$, ω_s and z_0 are, respectively, the pendulum eigen angular frequency, the excitation angular frequency and amplitude. $\tilde{\eta}_0$ is positive around the fixed point $\theta_0 = 0$ and negative around $\theta_0 = \pi$.

Provided the change $\tilde{z} \leftrightarrow \tilde{t}$ ($k_s \leftrightarrow \omega_s$), equations (4) and (6) are equivalent: their solutions are thus also equivalent.

Using a time translation $\tilde{t} \rightarrow \tilde{t} + \frac{\pi}{2}$, the study of the solutions of equation (6) can be reduced to the case $\tilde{\alpha} > 0$. Depending on $\tilde{\eta}_0$ and $\tilde{\alpha}$, the solutions of equation (6) are either (pseudo-) periodic or exponential. The (pseudo-)

periodic solutions correspond to a (pseudo-) periodic variation of the angle of the pendulum (solutions of Eq. (6)) and to propagative modes in the case of waves (solutions of Eq. (4)). The exponential solutions are oscillating functions with an exponentially varying amplitude: they correspond to the parametric resonances for the parametric pendulum and to modes in the BG for the waves.

Mathematically, using the Floquet theory, the (pseudo-) periodic and exponential solutions are associated to eigenvalues of $\mathbf{R}_0^\pi$ of module respectively equal to and different from 1 [20], with $\mathbf{R}_{t_0}^{\tilde{t}}$ the propagator of equation (6): $\mathbf{u}(\tilde{t}) = \mathbf{R}_{t_0}^{\tilde{t}} \mathbf{u}(\tilde{t}_0)$. The phase diagram of equation (6), obtained by numerically calculating the propagator of equation (6) is reported in Figure 2b.

For the parametric pendulum, both $\tilde{\eta}_0 > 0$ (stability of the fixed point $\theta_0 = 0$) and $\tilde{\eta}_0 < 0$ (stability of the fixed point $\theta_0 = \pi$) regions are relevant. Remarkably, in Figure 2b, the parametric pendulum evidences some (pseudo-) periodic solutions in the $\tilde{\eta}_0 < 0$ region i.e. in the vicinity of $\theta_0 = \pi$, corresponding to the inverted pendulum experiment [21]. Since $\tilde{\eta}_0 > 0$ in equation (4), such mathematical (pseudo-) periodic solutions in the $\tilde{\eta}_0 < 0$ region are not physically relevant in the case of wave.

Note that allowing a non zero in-plane wave vector, surface (Rayleigh) or interface (Stoneley) elastic waves can display a negative value $\tilde{\eta}_0$ in the direction perpendicular to the SL interfaces: the study of such a case has been already reported in the literature [5,8]. Besides, the same derivation can be performed in the case of electromagnetic waves: $\tilde{\eta}_0$ is then proportional to the relative dielectric permittivity. For a metal below the plasma frequency, the (real part of the) relative dielectric permittivity is negative resulting in a negative value of $\tilde{\eta}_0$ in equation (6). However, the dielectric permittivity of a metal is a complex quantity whose imaginary part is related to the absorption and cannot be neglected. The case of complex values of $\tilde{\eta}_0$ is out of the scope of this study.

In the following, the study is limited to the case of elastic waves with normal incidence for which $\tilde{\eta}_0 > 0$. As a consequence, the following study will be easily transposable to any kind of waves.

1.2 Transposing the inverted pendulum case to the wave propagation in LUIP media

Despite the previous analysis, it is possible to design a LUIP medium where some waves, analogous to the (pseudo-) periodic solutions of the parametric pendulum in the phase space $\tilde{\eta}_0 < 0$ can propagate.

Using the Floquet-Bloch theorem, the displacement field of a wave in a LUIP medium involving one main periodicity (a SL of the type “ABABABAB” or a medium in which the wave propagation is described by Eq. (4)), is the product of a periodic function times an exponentially (in the BG) or sinusoidally (outside the BG) varying amplitude $A(\tilde{z})$. Assuming some reasonable approximations detailed in Section 2, this amplitude $A(\tilde{z})$ is solution of a wave equation in an hypothetical homogeneous medium

with an effective $\tilde{\eta}_0^{eff}$:

$$\frac{d^2 A}{d\tilde{z}^2}(\tilde{z}) + \tilde{\eta}_0^{eff} A(\tilde{z}) = 0, \quad (7)$$

$$\tilde{\eta}_0^{eff} = \frac{(\tilde{\eta}_0 - 1)^2 - \tilde{\alpha}\tilde{\alpha}}{4}. \quad (8)$$

When equation (7) is derived from equation (4), $\tilde{\eta}_0^{eff}$ is a function of $\tilde{\eta}_0$ and $\tilde{\alpha}$ ($\tilde{\eta}_0^{eff} = \tilde{\kappa}^2$ in Eq. (14) with $\tilde{\beta} = 0$) and its expression is given by equation (8). $\tilde{\eta}_0^{eff}$ is negative for a wave falling in a BG (corresponding to exponential solutions of Eq. (4)), positive otherwise ((pseudo-) periodic solutions) in agreement with the respective exponential and sinusoidal variations of $A(\tilde{z})$.

We hence surmise that $A(\tilde{z})$ will be the solution of a Hill (or Mathieu) equation if $\tilde{\eta}_0^{eff}$ is spatially modulated. In such a case, some propagative solutions $A(\tilde{z})$ are expected in the $\tilde{\eta}_0^{eff} < 0$ region i.e. an inverted pendulum stabilization mechanism for the amplitude $A(\tilde{z})$.

Different designs of periodic medium can provide a modulation of $\tilde{\eta}_0^{eff}$. The simplest way that we have thought about to modulate $\tilde{\eta}_0^{eff}$ and that we will study here is to use a periodic medium composed of two finite periodic subsets: for instance a SSL (see Fig. 1), a SL whose unit cell (length L_e) (e.g. a unit cell of the type “ABABABAB-CDCDCD”) contains two finite periodic subsets, the two subsets (periods L_1 and L_2) (e.g. “ABABABAB” and “CDCDCD”) having some overlapping regions of their BG. In addition, the relation $L_e \gg L_1, L_2$ is imposed to ensure the separation of scales.

For a wave falling in the overlapping region of the BG, $\tilde{\eta}_0^{eff}$ is negative in each subset but is spatially modulated since different values of $\tilde{\eta}_0^{eff}$ are associated with each subset. By judiciously choosing the size L_e of the SSL, the spatial modulation of $\tilde{\eta}_0^{eff}$ may induce some propagative solutions for the amplitude $A(\tilde{z})$: these solutions would then correspond to the inverted pendulum solutions. The displacement field of the wave, the product of a periodic function times the amplitude $A(\tilde{z})$, would then also be (pseudo-) periodic and thus associated to a propagative wave. In the following, such modes are shown to exist and these unconventional type of waves will be referred as periodic interface modes (PIM).

2 Analytical study in a continuous medium

2.1 Amplitude equation

In this section, assuming some reasonable approximations, an analytical expression of the displacement field of a PIM propagating in a SSL is derived. To this aim, the function $p(z, \omega)$ for a SSL in equation (2), the wave equation in a LUIP medium is first explicit. The Fourier series of the function $p(z, \omega)$ is then restricted to its main relevant harmonics to be able to analytically solve this equation.

Let us consider a SSL whose unit cell is of the type “ABABABABCD CDCD”, with the separation of

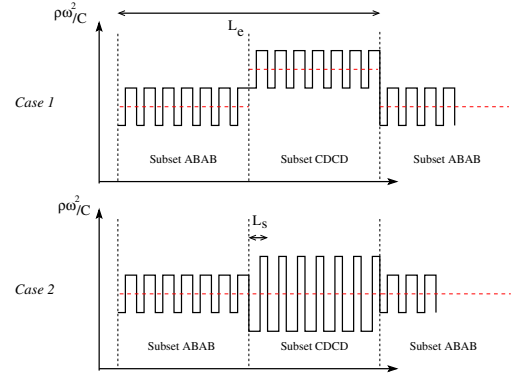


Fig. 3. (Color online) Sketch of the values of $\frac{\rho\omega^2}{C}$ (equal to $p(z, \omega)$ in non singular point) in the SSL in the two limiting cases: *case 1*: the amplitudes of the modulation of $\frac{\rho\omega^2}{C}$ are the same in both subsets while the average values differ; *case 2*: reports the opposite situation. Horizontal red dashed lines report the average values of $\frac{\rho\omega^2}{C}$ in each subset. Vertical dashed lines separate each subset “ABABABAB” and “CDCDCD”. For simplicity, the represented case corresponds to $L_s = L_1 = L_2$.

scales $L_e \gg L_1, L_2$. Provided the limitation of the Fourier series of $p(z, \omega)$, a wave equation of the type equation (4) with values of $\tilde{\eta}_0$, $\tilde{\alpha}$ and k_s specific to each subset can be associated to each subset “ABABABAB” or “CDCDCD”. At the first order in $\tilde{\alpha}$ [17], the BG of the two subsets can overlap if they are due to a periodic spatial variation of $p(z, \omega)$ at the same wave number $k_s = \frac{2\pi}{L_s}$ with $L_s = \frac{L_1}{m} = \frac{L_2}{n}$ with $m, n \in \mathbb{N}$: the two Fourier transforms of $p(z, \omega)$ associated to each subset should have some peaks at commensurable frequencies. Here, for simplicity, the relation $L_s = L_1 = L_2$ is assumed.

Since in each subset, $\tilde{\eta}_0^{eff}$ (given by Eq. (8)) depends on both $\tilde{\eta}_0$ (proportional to the average value $p(z, \omega)$) and $\tilde{\alpha}$ (proportional to the amplitude of the variation of $p(z, \omega)$), there are two (theoretical) limiting cases that yield a spatial modulation of $\tilde{\eta}_0^{eff}$:

- *case 1*: $\tilde{\eta}_0$ is spatially modulated and $\tilde{\alpha}$ is kept constant
- *case 2*: $\tilde{\eta}_0$ is constant and $\tilde{\alpha}$ is spatially modulated.

Figure 3 reports a sketch of the values of $\frac{\rho\omega^2}{C}$ (equal to $p(z, \omega)$ in a non singular point) in the SSL for both cases. In *case 1*, the amplitudes of the modulation of $\frac{\rho\omega^2}{C}$ are the same in both subsets while the average values differ; *case 2* reports the opposite situation. These two limiting cases can of course be mixed. Nevertheless, for clarity reasons, these cases will be separately treated in the following.

To analytically study the PIM, the Fourier series of the function $p(z, \omega)$ is restricted to its main relevant harmonics.

- *Case 1*: $\tilde{\eta}_0$ is spatially modulated on a length scale L_e and $\tilde{\alpha}$, coefficient of the harmonic at the wave number $k_s = \frac{2\pi}{L_s}$ is kept constant. Since $\tilde{\eta}_0(\omega) = \frac{4p_0(\omega)}{k_s^2}$ in equation (4), a modulation of $\tilde{\eta}_0$ on a length scale L_e

involves an additional harmonic at wave number $k_e = \frac{2\pi}{L_e}$ in the expression of $p(z, \omega)$:

$$p(z, \omega) \approx \left[p_0(\omega) + p_2(\omega) \cos(k_e z) \right] + p_1(\omega) \cos(k_s z), \quad (9)$$

where the quantity $[p_0(\omega) + p_2(\omega) \cos(k_e z)]$ has replaced the term $p_0(\omega)$ in equation (3). Injecting equation (9) in equation (2), $u(\tilde{z})$ is solution of the following modified Mathieu equation:

$$\frac{d^2 u}{d\tilde{z}^2} + \left[\tilde{\eta}_0 + \tilde{\alpha} e^{i2\tilde{z}} + \tilde{\beta} e^{i\tilde{k}_e \tilde{z}} + c.c. \right] u = 0, \quad (10)$$

where $\tilde{\eta}_0 = \frac{4p_0(\omega)}{k_s^2} > 0$, $\tilde{\alpha} = \frac{2p_1(\omega)}{k_s^2}$, $\tilde{\beta} = \frac{2p_2(\omega)}{k_s^2}$, $\tilde{k}_e = \frac{2k_e}{k_s}$, $\tilde{z} = \frac{k_s z}{2}$ and where complex quantities have been introduced (c.c. means complex conjugates).

- *Case 2*: $\tilde{\eta}_0$ is constant and $\tilde{\alpha}$ coefficient of the harmonic at the wave number $k_s = \frac{2\pi}{L_s}$ is modulated on a length scale L_e . Hence, the main relevant harmonics describing $p(z, \omega)$ are:

$$p(z, \omega) \approx p_0(\omega) + \left[p_1(\omega) + p_2(\omega) \cos(k_e z) \right] \cos(k_s z), \quad (11)$$

where the quantity $[p_1(\omega) + p_2(\omega) \cos(k_e z)]$ has replaced $p_1(\omega)$ in equation (3). Substituting equation (11) in equation (2), the following modified Mathieu equation derives:

$$\frac{d^2 u}{d\tilde{z}^2} + \left[\tilde{\eta}_0 + \tilde{\alpha} e^{i2\tilde{z}} + \frac{\tilde{\beta}}{2} e^{i(2-\tilde{k}_e)\tilde{z}} + \frac{\tilde{\beta}}{2} e^{i(2+\tilde{k}_e)\tilde{z}} + c.c. \right] u = 0, \quad (12)$$

where $\tilde{\eta}_0 = \frac{4p_0(\omega)}{k_s^2} > 0$, $\tilde{\alpha} = \frac{2p_1(\omega)}{k_s^2}$, $\tilde{\beta} = \frac{2p_2(\omega)}{k_s^2}$, $\tilde{k}_e = \frac{2k_e}{k_s}$, $\tilde{z} = \frac{k_s z}{2}$ and where complex quantities have been introduced.

The PIM, solutions of equations (10) and (12) are now analysed. Note that a general study of equation (10) can be found in references [22,23]. Here, this study examines if the parametric excitations at wave vector $\tilde{k}_e$ (Eq. (10)) and at wave vectors $2 \pm \tilde{k}_e$ (Eq. (12)) can create some (pseudo-) periodic solutions inside the BG induced by the excitation $e^{\pm i2\tilde{z}}$ (with $\tilde{\beta} = 0$). A wave in the first BG created by the excitation $e^{\pm i2\tilde{z}}$ i.e. $(\tilde{\eta}_0(\omega) - 1)^2 < \tilde{\alpha}\tilde{\alpha}$ (this condition derives from Eq. (8)) is considered and again, the separation of space scales $\tilde{k}_e \ll 1$ is assumed. The coordinate system of equations (10) and (12) is changed to define the function $A(\tilde{z})$:

$$u(\tilde{z}) = A(\tilde{z})e^{i\tilde{z}} + c.c., \quad (13)$$

where $A(\tilde{z})$, the amplitude of $u(\tilde{z})$ is assumed to slowly vary on the length scale 1 ($\frac{4\pi}{k_s}$ in real units).

- *Case 1*: introducing equation (13) in equation (10), neglecting the second derivative of $A(\tilde{z})$ [24] and using $\tilde{k}_e \ll 1$, the identification of the Fourier

components at wave vector 1 and -1 , and straightforward calculations yield to the following equation for $A(\tilde{z})$:

$$\frac{d^2 A}{d\tilde{z}^2} + \tilde{\kappa}^2 A + \left[\frac{\tilde{\eta}_0 - 1}{2} \tilde{\beta} e^{i\tilde{k}_e \tilde{z}} + \frac{\tilde{\beta}^2 e^{2i\tilde{k}_e \tilde{z}}}{4} + c.c. \right] A = 0, \quad (14)$$

$$\text{with} \quad \tilde{\kappa}^2 = \frac{(\tilde{\eta}_0 - 1)^2 - \tilde{\alpha}\tilde{\alpha} + 2\tilde{\beta}\tilde{\beta}}{4}. \quad (15)$$

Equation (14) is a Hill equation i.e. the equation of a parametric oscillator and governs the amplitude $A(\tilde{z})$ of the displacement field.

- *Case 2*: introducing equation (13) in equation (12), $A(\tilde{z})$ is solution of the following equation:

$$\frac{d^2 A}{d\tilde{z}^2} + \tilde{\kappa}^2 A + \left[\frac{\tilde{\alpha}\tilde{\beta} + \tilde{\alpha}\tilde{\beta}}{8} e^{i\tilde{k}_e \tilde{z}} + \frac{\tilde{\beta}\tilde{\beta} e^{2i\tilde{k}_e \tilde{z}}}{16} + c.c. \right] A = 0, \quad (16)$$

$$\text{with} \quad \tilde{\kappa}^2 = \frac{(\tilde{\eta}_0 - 1)^2 - \tilde{\alpha}\tilde{\alpha} - \frac{\tilde{\beta}\tilde{\beta}}{2}}{4}. \quad (17)$$

Equation (16) is again a Hill equation. In addition, though the coefficients differ, the harmonics involved in the parametric excitation in equation (16) are the same as the ones in equation (14): solutions of equations (14) and (16) are thus qualitatively equivalent.

Physically, these mathematical similarities evidence that, as suggested previously, the amplitudes $A(\tilde{z})$ have the same qualitative behaviours in both *case 1* and *case 2*, since both cases formally yield to the modulation of η_0^{eff} .

Let us first discuss the solutions of equation (14) (or Eq. (16)) in the specific case $\tilde{\beta} = 0$. As mentioned in the heuristic argument, the amplitude $A(\tilde{z})$ is solution of a wave equation in a hypothetical homogeneous medium with an effective $\tilde{\eta}_0^{eff} = \tilde{\kappa}^2$: equations (7) and (8) are, respectively, equivalent to equations (14) and (16) and to equations (15) and (17) in the case $\tilde{\beta} = 0$. If $\tilde{\kappa}^2 > 0$ (or equivalently $(\tilde{\eta}_0(\omega) - 1)^2 > \tilde{\alpha}\tilde{\alpha}$), the solutions $A(\tilde{z})$ are sinusoidal: $u(\tilde{z})$ equation (13) is then a (pseudo-) periodic function involving harmonics at wave vector $1 \pm \tilde{\kappa}$. If $\tilde{\eta}_0^{eff} = \tilde{\kappa}^2 < 0$ (or $(\tilde{\eta}_0(\omega) - 1)^2 < \tilde{\alpha}\tilde{\alpha}$), the solutions $A(\tilde{z})$ exponentially vary: the wave falls in the BG created by the excitation $e^{\pm i2\tilde{z}}$. These results corroborate the hypothesis of the second paragraph in Section 1.2.

2.2 Analytical expression of the amplitude $A(\tilde{z})$

In this section, an approximated analytical expression of the amplitude $A(\tilde{z})$ is derived solving equation (14) in the general case $\tilde{\beta} \neq 0$. Solutions of equation (16) can be straightforwardly deduced from this analysis.

In the general case $\tilde{\beta} \neq 0$, equation (14) is similar to a Mathieu equation but involves a periodic excitation composed of a fundamental and one harmonic. Its solutions

are similar to the solutions of the Mathieu equation. Noticeably, some periodic solutions exist in the $\tilde{\kappa}^2 < 0$ half-space phase: this result can be shown numerically, if $\frac{2}{\tilde{k}_e}$ is a rational number¹ by calculating the eigenvalues of the propagator of equation (14) (as performed to get Fig. 2b) or analytically provided $|\tilde{\kappa}| \ll \tilde{k}_e$. This latter possibility is detailed below.

Similarly to the resolution of the motion of a particle in a fast oscillating field [25], the solutions of equation (14) write: $A(\tilde{z}) = S(\tilde{z}) + \xi(\tilde{z})$, where ξ is a periodic function varying on the length-scale $\frac{\pi}{\tilde{k}_e}$, while $S(\tilde{z})$ varies on a much longer length scale $\frac{2\pi}{\tilde{k}_\gamma}$ (see below). Introducing this decomposition in equation (14) and identifying the functions varying on each length scale yields:

$$\xi(\tilde{z}) = \left[\frac{\tilde{\eta}_0 - 1}{2\tilde{k}_e^2} \tilde{\beta} e^{i\tilde{k}_e \tilde{z}} + \frac{\tilde{\beta}^2 e^{2i\tilde{k}_e \tilde{z}}}{16\tilde{k}_e^2} + c.c. \right] S(\tilde{z}), \quad (18)$$

$$\frac{d^2 S}{d\tilde{z}^2} + \tilde{k}_\gamma^2 S = 0, \quad (19)$$

$$\text{with } \tilde{k}_\gamma^2 = \tilde{\kappa}^2 + \frac{(\tilde{\eta}_0 - 1)^2}{2\tilde{k}_e^2} \tilde{\beta} \tilde{\beta} + \frac{\tilde{\beta}^2 \tilde{\beta}^2}{32\tilde{k}_e^2}. \quad (20)$$

Hence, even if $\tilde{\kappa}^2 < 0$, $\tilde{k}_\gamma^2$ can be positive provided $\frac{(\tilde{\eta}_0 - 1)^2}{2\tilde{k}_e^2} \tilde{\beta} \tilde{\beta} + \frac{\tilde{\beta}^2 \tilde{\beta}^2}{32\tilde{k}_e^2} > |\tilde{\kappa}^2|$: some periodic solutions to equation (14) exist in the $\tilde{\kappa}^2 < 0$ half-space phase: these solutions precisely correspond to the PIM, the transposition of the inverted pendulum case to the propagation of wave in a LUIP medium. These results demonstrate the conjecture made in the third paragraph of Section 1.2. In such case ($\tilde{\kappa}^2 < 0$ and $\tilde{k}_\gamma^2 > 0$), the solution of equation (10) writes:

$$u(\tilde{z}) = A(\tilde{z})e^{i\tilde{z}} + \bar{A}(\tilde{z})e^{i\tilde{z}} + c.c., \quad (21)$$

$$A(\tilde{z}) = A_0 e^{i\tilde{k}_\gamma \tilde{z}} \left[1 + \frac{\tilde{\eta}_0 - 1}{2\tilde{k}_e^2} \tilde{\beta} e^{i\tilde{k}_e \tilde{z}} + \frac{\tilde{\beta}^2 e^{2i\tilde{k}_e \tilde{z}}}{16\tilde{k}_e^2} + c.c. \right], \quad (22)$$

where A_0 is defined from the initial conditions. Equation (21) describes an unconventional type of wave, the PIM. The displacement field $u(\tilde{z})$ of PIM equation (21) is essentially an oscillating function at wave vector 1 (short length scale) in reduced space unit ($\frac{\pi}{L_s}$ in real space unit) whose amplitude $A(\tilde{z})$ is spatially modulated. The function $A(\tilde{z})$ is a periodic function with wave vectors $\tilde{k}_e$ (corresponding to an intermediate length scale) and $2\tilde{k}_e$ whose amplitude $A_0 e^{i\tilde{k}_\gamma \tilde{z}}$ is modulated at the wave vector $\tilde{k}_\gamma$ (corresponding to a large length scale). Note that, from the heuristic arguments (Sect. 1), the amplitude $A(\tilde{z})$ was expected to have some exponential increasing or decreasing (on the intermediate length scale), which is not the

case from equation (22). However, the above analytical calculations, based on a perturbation theory at the first order, only provide the main harmonics of the Fourier transform of $u(\tilde{z})$ and elude the non linear terms. As a consequence, the expression of $u(\tilde{z})$ equation (21) as well as the expressions of $\tilde{\kappa}$ equation (15) and of $\tilde{k}_\gamma$ equation (20) are only approximated expressions.

The preceding analytical analysis can be related to the Floquet theory mentioned in Section 1.1. The Floquet theory applies to equation (10) if the parametric excitation $\tilde{\alpha} e^{i2\tilde{z}} + \tilde{\beta} e^{i\tilde{k}_e \tilde{z}} + c.c.$ is a periodic function (let us call $\tilde{L}$ its period) i.e if $\frac{2}{\tilde{k}_e}$ is a rational number: if $\frac{2}{\tilde{k}_e} = \frac{p}{q}$ is an irreducible fraction ($(p, q) \in \mathbb{N}$) $\tilde{L} = q \frac{2\pi}{\tilde{k}_e} = p\pi$. In such case, equation (21) can be rewritten evidencing a Bloch wave function $\phi_{\text{Bloch}}(\tilde{z})$ verifying $\phi_{\text{Bloch}}(\tilde{z} + \tilde{L}) = \phi_{\text{Bloch}}(\tilde{z})$:

$$u(\tilde{z}) = e^{i\tilde{k}_\gamma \tilde{z}} \phi_{\text{Bloch}}(\tilde{z}) + c.c., \quad (23)$$

$$\phi_{\text{Bloch}}(\tilde{z}) = G(\tilde{z})e^{i\tilde{z}} + \bar{G}(\tilde{z})e^{i\tilde{z}} + c.c., \quad (24)$$

$$G(\tilde{z}) = A_0 \left[1 + \frac{\tilde{\eta}_0 - 1}{2\tilde{k}_e^2} \tilde{\beta} e^{i\tilde{k}_e \tilde{z}} + \frac{\tilde{\beta}^2 e^{2i\tilde{k}_e \tilde{z}}}{16\tilde{k}_e^2} + c.c. \right].$$

From such an expression, one can show that the eigenvalues of the propagator of equation (10) write $e^{i\tilde{k}_\gamma \tilde{L}}$.

To show the relevance, but also the limit of this analytical derivation, the solution $u(\tilde{z})$ of equation (10) for $\tilde{\alpha} = \tilde{\alpha} = 0.1$, $\tilde{\beta} = \tilde{\beta} = 0.05$, $\tilde{k}_e = \frac{1}{14}$ and $\tilde{\eta}_0 = 1.066$ are examined as an example. On one hand, within these values, $(\tilde{\eta}_0 - 1)^2 < \tilde{\alpha}\tilde{\alpha}$, $\tilde{\kappa}^2 < 0$ and $\tilde{k}_\gamma^2 > 0$: the analytical calculation predicts that this wave is in the BG created by the harmonic at $e^{\pm i2\tilde{z}}$, but is periodic due to the presence of the parametric excitation at wave vector $\tilde{k}_e$. On the other hand, equation (10) is numerically solved using standard numerical libraries² and the result $u(\tilde{z})$ is reported in Figure 4. Figure 4 represents a function that can be described by equation (21). The function $u(\tilde{z})$ shows three characteristic lengths $\tilde{\lambda}_s$, $\tilde{\lambda}_e$ and $\tilde{\lambda}_\gamma$ defined on Figure 4. $\tilde{\lambda}_s$, the short length scale between two consecutive local maxima of $u(\tilde{z})$ is about 2π in agreement with the analytical prediction. The distance $\tilde{\lambda}_e$ between two local maxima of the amplitude of $u(\tilde{z})$, the intermediate length scale is equal to $14\tilde{\lambda}_s$ so that, $\frac{2\pi}{\tilde{\lambda}_e} = \frac{1}{14} = \tilde{k}_e$ in agreement with the analytical calculations. Finally, the values of the local maxima of the amplitude of $u(\tilde{z})$ are modulated on a large length scale $\tilde{\lambda}_\gamma$, this length scale is expected to be $\frac{2\pi}{\tilde{k}_\gamma}$ from the analytical calculations. If the values of $\tilde{\lambda}_s$ and $\tilde{\lambda}_e$ on Figure 4 are in good agreement with the analytical calculations, the theoretical value derived from equation (20) $\tilde{\lambda}_\gamma^{\text{theo}} = 204.4$ significantly under-estimates the value of $\tilde{\lambda}_\gamma \approx 710$ measured from Figure 4 (this latter one can accurately be calculated from the eigenvalues of the propagator of Eq. (10)): the non-linear terms and the different

¹ The Floquet theory applies to equation (10) if the parametric excitation $\tilde{\alpha} e^{i2\tilde{z}} + \tilde{\beta} e^{i\tilde{k}_e \tilde{z}} + c.c.$ is a periodic function i.e. the ratio $\frac{2}{\tilde{k}_e}$ of the excitation wave vectors is a rational number.

² A method based on the 4th order Merson's method and the 1st order multi-stage method of up to and including 9 stages with stability control is used.

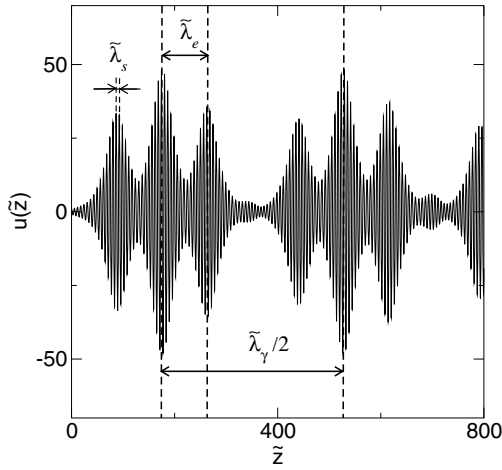


Fig. 4. Function $u(\tilde{z})$ solution of equation (10) for $\tilde{\alpha} = 0.1$, $\tilde{\beta} = 0.05$, $\tilde{k}_e = \frac{1}{14}$ and $\tilde{\eta}_0 = 1.066$ with initial conditions $u(0) = 1$ and $\frac{du}{d\tilde{z}}(0) = 0$. The vertical dashed lines reveal the characteristic lengths of the variation of $u(\tilde{z})$: $\tilde{\lambda}_s$, $\tilde{\lambda}_e$ and $\tilde{\lambda}_\gamma$.

harmonics can not be neglected in order to obtain a quantitative result.

This analysis can be enriched by a Fourier analysis of $u(\tilde{z})$. Figure 5 reports the Fourier transform $FT(u)(\tilde{k})$ of the function $u(\tilde{z})$ for $\tilde{k} \in [0.5, 1.5]$. The spectrum of $u(\tilde{z})$ shows some wide features composed of many peaks around $\tilde{k} = 2n + 1$ with $n \in \mathbb{N}$. Since the analytical expression (21) has neglected the non-linear terms and thus only provides the harmonics around $\tilde{k} \approx 1$, Figure 5 only shows the features around $\tilde{k} \approx 1$. The discussion below focus on the harmonics around $\tilde{k} \approx 1$. The values of $\tilde{k}_e$ and $\tilde{k}_\gamma$ can be recovered from the differences of spatial frequencies between the peaks around $\tilde{k} \approx 1$. As suggested by equation (21), the spectrum of $u(\tilde{z})$ is expected to show some peaks at frequencies $1 \pm \tilde{k}_\gamma$, $1 \pm \tilde{k}_e \pm \tilde{k}_\gamma$ and $1 \pm 2\tilde{k}_e \pm \tilde{k}_\gamma$: an example of the peaks to be considered in order to measure the values $\tilde{k}_e$ and $\tilde{k}_\gamma$ is reported in Figure 5. Naturally, the values of $\tilde{k}_e$ and $\tilde{k}_\gamma$ measured from Figure 5 agree with the values $\tilde{\lambda}_e$ and $\tilde{\lambda}_\gamma$ measured in Figure 4 in the real space. Note that, due to the non-linear terms and the different harmonics eluded in the analytical calculations, Figure 5 shows some additional frequencies at $1 \pm m\tilde{k}_e \pm \tilde{k}_\gamma$ with $m \in \mathbb{N}$.

Though a very rough estimate of $\tilde{k}_\gamma$ (or $\tilde{\lambda}_\gamma$) and some missing harmonics, the analytical derivation and equation (21) provide a relevant description of the PIM, the unconventional type of waves that transposes the case of the inverted pendulum to the wave.

3 Layered systems

Though theoretically relevant to study the PIM, equations (10) or (12) are hardly applicable for a realistic periodic system: it is actually technically difficult to create a

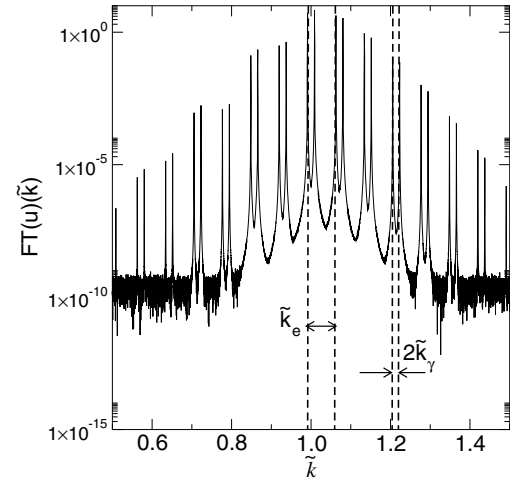


Fig. 5. Fourier transform (semi-log plot) $FT(u)(\tilde{k})$ of the solution of equation (10) for $\tilde{\alpha} = 0.1$, $\tilde{\beta} = 0.05$, $\tilde{k}_e = \frac{1}{14}$ and $\tilde{\eta}_0 = 1.066$ with initial conditions $u(0) = 1$ and $\frac{du}{d\tilde{z}}(0) = 0$. The vertical dashed lines reveal some of the characteristic wave vectors involved in the variation of $u(\tilde{z})$: $\tilde{k}_e$ and $\tilde{k}_\gamma$.

material with a controlled gradient of the sound speed. For these reasons, the systems based on layered structures initially mentioned in Section 1, more easily achievable in experiments will be examined in this section. The propagation of elastic waves in a SSL is considered. To engineer a SSL displaying some PIM, the two limiting cases sketched in Figure 3 can be considered. The *case 1* inevitably requires the use of 3 or 4 different materials. While it seems that the same rule applies for *case 2*, it is, however, possible to benefit from the presence of the several BG in each subset to engineer a SSL displaying some PIM using only two different materials. This latter case is examined in the following. Technically, due to the generally different lattice mismatch of materials, it is more challenging (though not impossible) to create a (quasi-) perfect SSL based on three or four materials than a one based on two materials.

3.1 Dispersion diagram and periodic interface modes

The propagation of elastic waves in a SSL (period L_e) (see Fig. 1) whose elementary unit cell is composed of $10 + x$ periods of a SL referred as SL1 with $x = 0.5$ and 10 periods of another SL referred as SL2 is studied. The unit cell of SL1 (period L_1) is composed of 5.65 nm (10 monolayers (ML)) of GaAs and 2.26 nm (4ML) of AlAs SL, while the one of SL2 (period L_2) is composed of 11.3 nm (20ML) of GaAs and 4.52 nm (8ML) of AlAs. The (001) crystalline directions of the GaAs and AlAs crystal are perpendicular to the layers for both SL1 and SL2. The period of SL1 is thus $L_1 = 7.91$ nm, while the one of SL2 is $L_2 = 15.82$ nm. Finally the period of the SSL is $L_e = 241.26$ nm. The SL1 and SL2 parameters have been chosen so that both SL1 and SL2 have an overlapping BG. The period L_e of the SSL has been chosen so that

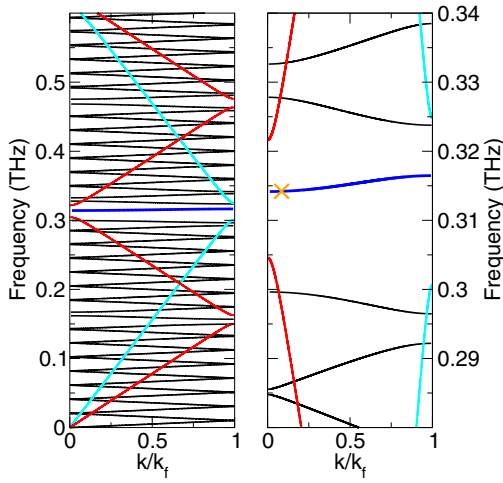


Fig. 6. (Color online) Dispersion diagram of the SSL (black), SL1 (cyan) and SL2 (red) between 0–0.6 THz (a) and 0.28–0.34 THz (b), the x -axis reports the Bloch wave vector normalized by $k_f = \frac{\pi}{L_e}$ with $L_e = L_e(\text{SSL}), L_1(\text{SL1})$ or $L_2(\text{SL2})$. The y -axis reports the frequency $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$. The blue curve and orange cross point up a PIM band and the PIM mode at $\nu = 0.3142$ THz (see Fig. 7).

some PIM appear in the overlapping region of the SL1 and SL2 BG. The overlapping region that will be considered in the following, corresponds to the first BG of SL1 and to the second one of SL2. In SL1, the first BG is essentially created by the first harmonic of $p(z, \omega)$ at $k_s = \frac{2\pi}{L_1}$ (i.e. $\lambda_s = L_1$), while in SL2, the second BG is essentially created by the second harmonic of $p(z, \omega)$ at $k_s = 2\frac{2\pi}{L_2} = \frac{2\pi}{L_1}$ [17]. This configuration corresponds to the *case 2* mentioned in Section 2 i.e. a spatial modulation of the coefficient of the harmonic at k_s and the same average value of $p(z, \omega)$ in each subset.

Considering wave vectors with normal incidence, Figure 6 reports the dispersion diagrams of the SSL, SL1 and SL2 and, Figure 6b a zoom in the frequency range 0.28 THz–0.34 THz, corresponding to an overlapping region of the SL1 and SL2 BG. These dispersion diagrams are calculated from the transfer matrix method [26], a representation of the propagator of equation (1) in these systems. The following numeric values have been used for the calculation: $\rho_{\text{GaAs}} = 5317.6 \text{ Kg m}^{-3}$, $\rho_{\text{AlAs}} = 3760 \text{ Kg m}^{-3}$, $C_{\text{GaAs}} = 118.8 \text{ GPa}$ and $C_{\text{AlAs}} = 119.2 \text{ GPa}$.

In Figures 6a and 6b, the multiple foldings and the mini-BG created by the periodicity L_e of the SSL appear. More interestingly, the SSL phase diagram shows some phonons (blue curve in Fig. 6) in the overlapping region of the SL1 and SL2 BG. As shown below, these phonons are PIM. Figure 7 reports the displacement field $\mathfrak{U}(z, \omega)$, solution of equation (1) in the SSL for $\nu = \frac{\omega}{2\pi} = 0.3142$ THz, a PIM identified by an orange cross in Figure 6b. Though in the BG of both SL1 and SL2, this solution describes a (pseudo-) periodic mode that propagates in the LUIP medium. $\mathfrak{U}(z, \omega)$ is an oscillating function and the distance

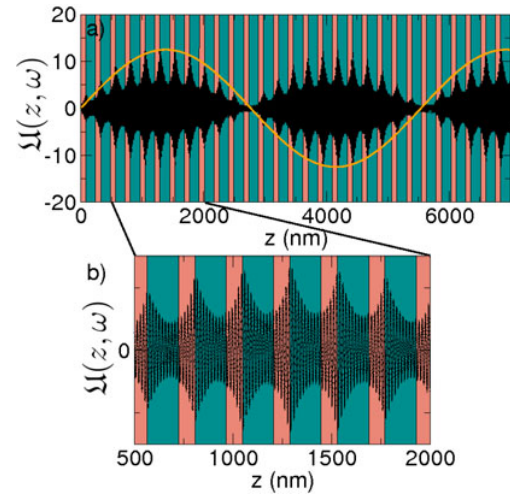


Fig. 7. (Color online) Displacement fields $\mathfrak{U}(z, \omega)$ solutions of equation (1) in the SSL for $\nu = \frac{\omega}{2\pi} = 0.3142$ THz between 0–7000 nm (a) and 500–2000 nm (b). The dark green and red background colors identify the SL1 and SL2 regions. An orange curve, a guide to the eye emphasizes the oscillations at the Bloch wave vector.

between two consecutive local maxima is about 15.95 nm (short length scale), in good agreement with the value of $2L_s = 2L_1 = L_2$. This distance has been deduced from the distance between three consecutive maxima around $z = 840$. Since $\mathfrak{U}(z, \omega)$ involves many harmonics as it will be shown below, the apparent period of these oscillations on the short length scale can slightly vary depending on the position where they are measured. The amplitude of these oscillations are alternatively exponentially increasing and decreasing in SL1 and SL2: the distance between two consecutive local maxima of the amplitude is the period of the SSL, $L_e = 241.26 \text{ nm}$, the intermediate length scale. Finally, the maxima of this amplitude are modulated by a sinusoidal envelope on a large length scale. From the distance between three consecutive maxima of this envelope, the period of this oscillation is deduced to be 5730 nm. An orange curve, a guide to the eye emphasizes these oscillations on Figure 7.

Due to the weak difference between the AlAs and GaAs stiffnesses [27], $u(z, \omega) \approx \mathfrak{U}(z, \omega)$, and $p(z, \omega) \approx \frac{\omega^2 \rho(z)}{C}$ in equation (2). The displacement field $\mathfrak{U}(z, \omega)$ is similar to the displacement field shown in Figure 4 of Section 2 though the ratios between the different length scales (short/intermediate and intermediate/large length scales) differ.

The displacement field $\mathfrak{U}(z, \omega)$ can be described by equation (21). The oscillation on the short length scale with a period of about 15.95 nm corresponds to the $e^{\pm i \frac{2\pi}{L_s} z}$ (in reduced unit or $e^{\pm i \frac{2\pi}{L_s} z}$ in real space unit) terms in equation (21): the period actually corresponds to $2\lambda_s = 2L_1 = L_2 = 15.82 \text{ nm}$. The intermediate length scale is related to the exponential variation of the wave amplitude and corresponds to the $e^{\pm i k_e z}$ (in reduced unit or $e^{\pm i k_e z}$ in real space unit) terms in equation (21).

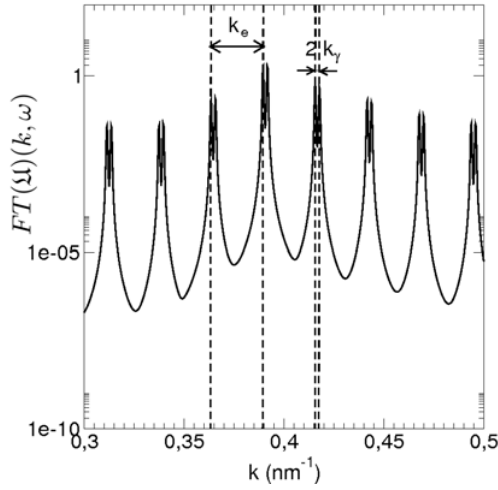


Fig. 8. Fourier transform (semi-log plot) of the displacement field $FT(\mathcal{U})(k, \omega)$ in the SSL for $\nu = \frac{\omega}{2\pi} = 0.3142$ THz as a function of the wave vector. The vertical dashed lines reveal some of the characteristic wave vectors involved in the variation of $\mathcal{U}(z, \omega)$: k_e and $\tilde{k}_\gamma$.

Finally, the variation on the large length scale, 5730 nm from Figure 7 corresponds to the $e^{\pm i k_\gamma z}$ (in reduced unit or $e^{\pm i k_\gamma z}$ in real space unit with $\tilde{k}_\gamma = \frac{2k_\gamma}{k_s}$) terms in equation (21). The value of this large length scale can also be obtained from the Bloch wave vector $k_\gamma = 0.0846 k_f = 0.001102 \text{ nm}^{-1}$ ($\frac{2\pi}{k_\gamma} = 5703 \text{ nm}$) of the SSL mode at $\nu = \frac{\omega}{2\pi} = 0.3012$ THz (orange cross) in the dispersion diagram Figure 6b: this value derives from the eigenvalues of the transfer matrix. The weak difference (of the order of 0.4%) between the values obtained from the direct measure of the period or from the Bloch wave vector are related to numerical precisions.

The displacement field reported in Figure 7 can also be considered in the Fourier space. Figure 8 reports the Fourier transform $FT(\mathcal{U})(k, \omega)$ of the displacement fields $\mathcal{U}(z, \omega)$ as a function of the wave number k between 0.3 and 0.5 nm^{-1} . The spectrum of the displacement fields $\mathcal{U}(z, \omega)$ is analogous to the one reported in Figure 5 and shows some wide features composed of numerous peaks around the wave numbers $k = 0.392(2n + 1) \text{ nm}^{-1}$ with $n \in \mathbb{N}$: similarly to the analyse performed in Section 2, the feature around $k = 0.392 \text{ nm}^{-1}$ is examined and the full spectrum is not represented in Figure 8.

The oscillation on the short length scale exhibited in Figure 7b corresponds to the wide feature around the wave number 0.392 nm^{-1} (wave number of the highest peak), corresponding to a period 16.02 nm. Analysing Figure 8 with the help of equation (21) and Figure 5, the intermediate and large length scales can be deduced from the distances between the peaks of Figure 8. (i) On the intermediate length scale, the distance between the two peaks mentioned on Figure 8, $k_e = \frac{2\pi}{L_e} = 0.026 \text{ nm}^{-1}$ i.e. a period of 241.66 nm, corresponds to the period L_e of the SSL. (ii) The large length scale deduces from the distance

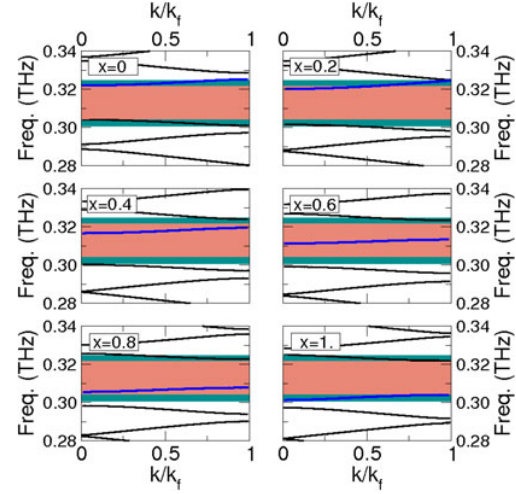


Fig. 9. (Color online) Dispersion diagram of the SSL (black and blue curves) between 0.28–0.34 THz as a function of x . The BG of SL1 and SL2 are represented by the cyan+red and red regions.

between two others peaks mentioned on Figure 8: $\tilde{k}_\gamma \approx 0.0011 \text{ nm}^{-1}$, e.g. a period of 5710 nm in good agreement with the results found in the real space. The difference between the measures in real and Fourier space should be regarded considering the uncertainty $\Delta k = 1.5e - 4 \text{ nm}^{-1}$ in the Fourier space due the finite integration range used in the calculation of the Fourier transform.

The wave reported in Figure 7 and its Fourier transform Figure 8 are similar to the PIM evidenced in Section 2 represented in Figure 4 and its Fourier transform Figure 5. These similarities show the relevance of the analytic analysis of Section 2. As a conclusion to this section, the unconventional type of waves, the PIM has been evidenced in experimentally achievable structures. These PIM transpose the case of the inverted pendulum to the case of elastic waves (with zero in-plane wave vector) in a layered structure. These unconventional waves can relevantly be described by analytical expression (21).

3.2 Control of the PIM frequencies

Beyond the existence of the PIM, it is possible to fully control their frequencies from the engineering of the SSL by using a fractional number of the periods of SL1 or SL2 [7]. Some SSL formed by $10 + x$ periods of SL1 and 10 periods of SL2 with different x values between 0 to 1 are considered. Figure 9 reports the dispersion diagrams of these SSL between 0.28–0.34 THz for $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ and 1. In each of these diagrams, the BG of SL1 and SL2 are represented using cyan + red and red regions. In addition, a SSL frequency band is pointed out by distinguishing it from the others by a blue curve in the dispersion diagram. Figure 9 shows that this frequency band continuously shifts from above to below the overlapping region of the SL1 and SL2 BG while increasing x . Hence, for each

value of x , all or part of the modes in this band are in the overlapping regions of the SL1 and SL2 BG, and hence correspond to some PIM. The frequencies of the PIM can thus be tuned by judiciously choosing the unit cell structure and more precisely the value of x .

4 Discussion

As shown, the PIM are the transposition of the inverted pendulum case to the propagation of elastic waves (with a zero in-plane wave vector). The concept of this transposition, to use a periodic structure involving two main (judiciously chosen) periods is general and can be applied to any kind of waves (elastic, electromagnetic, etc.) as soon as they are solutions of a wave equation: indeed, the derivation done in Section 2 is not specialized to the case of phonons. As already mentioned, some unconventional waves analogous to PIM have already been evidenced in different fields of the physics, though not interpreted as the transposition of the inverted pendulum case: all the examples below have already been cited in the introduction. The existence of interface optical phonons [9] in SLs are related to PIM: the atomic potential, that mimics the term e^{2iz} in equation (10) induces the BG between the acoustic and optical phonons branches; the SL periodicity corresponding to the term $e^{ik_e z}$ in equation (10), creates the parametric excitation that stabilizes some phonons in this BG. The description of interface optical phonons involves the coupling between EM waves and polar phonons through a frequency-dependent dielectric constant that accounts for the atomic potential: the theoretical description of these modes is thus essentially similar to the description of the amplitude $A(\tilde{z})$ in equation (14) where the term $\tilde{\kappa}^2$ would be proportional to a frequency-dependent dielectric constant [10].

The propagation of wave in a CROW [11,12] can be described in the framework reported in this manuscript: indeed, the periodicity of the photonic crystal induces a BG that can be related to the term e^{2iz} in equation (10), and the periodic presence of impurities (cavities) to the term $e^{ik_e z}$. This latter excitation, if judiciously chosen (partly by choosing the size of the cavity) results in the appearance of some propagative waves in the BG of the photonic crystal.

Finally, as already mentioned, optical Tamm states are equivalent to PIM. The SSL and the PIM, described in the present work are equivalent to the photonic crystal and optical Tamm state described in references [14–16].

5 Conclusion

As a conclusion, the propagation of waves in LUIP media is closely related to the physics of the parametric oscillator. The transposition of the inverse parametric pendulum to the case of waves (with a zero in-plane wave vector) exhibits an unconventional type of waves: the case

of phonons has been considered here evidencing the PIM. A different approach [14–16] applied to the case of electromagnetic waves, has evidenced the optical Tamm states. The PIM and optical Tamm states are qualitatively equivalent. PIM have been theoretically described using a formalism derived from the parametric oscillator. Finally, a realizable structure evidencing these PIM has been given.

Due to the highly localized nature of the displacement field of PIM, the SSL are expected to be useful in the investigation of non-linear effects or in the realization of materials involving a high electron-phonon coupling [28].

Finally, the transposition of the inverse parametric pendulum has been considered here in the case of elastic waves in an unidimensional structure to exhibit the PIM. Due to its generality, the transposition of the inverse parametric pendulum to any kind of waves (spin, capillary waves ...) can be considered. In addition, though we have focussed on an unidimensional system, the generalization of the described concept to two- and three-dimensional devices is worth being considered.

The author thanks J. Morillo, M. Benoit, A. Ponchet and J.R. Huntzinger for useful discussions.

References

1. E. El Boudouti, B. Djafari-Rouhani, A. Akjouj, L. Dobrzynski, *Surf. Sci. Rep.* **64**, 471 (2009)
2. E. Istrate, E.H. Sargent, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 455 (2006)
3. N. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston, 1976)
4. M. Steslicka, R. Kucharczyk, A. Akjouj, B. Djafari-Rouhani, L.D.S.G. Davison, *Surf. Sci. Rep.* **47**, 92 (2002)
5. B. Djafari-Rouhani, L. Dobrzynski, O.H. Duparc, R.E. Camley, A.A. Maradudin, *Phys. Rev. B* **28**, 1711 (1983)
6. R.E. Camley, B. Djafari-Rouhani, L. Dobrzynski, A.A. Maradudin, *Phys. Rev. B* **27**, 7318 (1983)
7. E.H. El Boudouti, B. Djafari-Rouhani, E.M. Khouridifi, L. Dobrzynski, *Phys. Rev. B* **48**, 10987 (1993)
8. D. Bria, E.H. El Boudouti, A. Nougouai, B. Djafari-Rouhani, V.R. Velasco, *Phys. Rev. B* **60**, 2505 (1999)
9. A.K. Sood, J. Menéndez, M. Cardona, K. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2115 (1985)
10. R.E. Camley, D.L. Mills, *Phys. Rev. B* **29**, 1695 (1984)
11. A. Yariv, Y. Xu, R.K. Lee, A. Scherer, *Opt. Lett.* **24**, 711 (1999)
12. Y.H. Ye, J. Ding, D.Y. Jeong, I.C. Khoo, Q.M. Zhang, *Phys. Rev. E* **69**, 056604 (2004)
13. F. Villa, J. Gaspar-Armenta, *Opt. Express* **12**, 2338 (2004)
14. A.V. Kavokin, I.A. Shelykh, G. Malpuech, *Phys. Rev. B* **72**, 233102 (2005)
15. T. Goto, A.V. Dorofeenko, A.M. Merzlikin, A.V. Baryshev, A.P. Vinogradov, M. Inoue, A.A. Lisyansky, A.B. Granovsky, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 113902 (2008)
16. T. Goto, A.V. Baryshev, M. Inoue, A.V. Dorofeenko, A.M. Merzlikin, A.P. Vinogradov, A.A. Lisyansky, A.B. Granovsky, *Phys. Rev. B* **79**, 125103 (2009)

17. N. Combe, J.R. Huntzinger, J. Morillo, Eur. Phys. J. B **68**, 47 (2009)
18. D. Bria, B. Djafari-Rouhani, Phys. Rev. E **66**, 056609 (2002)
19. L. Landau, E. Lifchitz, *Elasticity Theory*, 2nd edn. (Mir, Moscow, 1967)
20. C. Viterbo, in *Cours Ecole Polytechnique* (2007)
21. P. Kapitza, in *Collected Papers by P.L. Kapitza*, edited by D.T. Haar (Pergamon Press, 1965), Vol. 2, p. 714
22. S.H. Davis, S. Rosenblat, SIAM J. Appl. Math. **38**, 139 (1980)
23. R.S. Zounes, R.H. Rand, SIAM J. Appl. Math. **58**, 1094 (1998)
24. P. Castiglione, M. Falcioni, A. Lesne, A. Vulpiani, *Chaos and Coarse Graining in Statistical Mechanics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2008)
25. L. Landau, E. Lifchitz, *Mechanics*, 3rd edn. (Mir, Moscow, 1969)
26. J. He, B. Djafari-Rouhani, J. Sapriel, Phys. Rev. B **37**, 4086 (1988)
27. M. Trigo, T.A. Eckhause, M. Reason, R.S. Goldman, R. Merlin, Phys. Rev. Lett. **97**, 124301 (2006)
28. I.E. Psarobas, N. Papanikolaou, N. Stefanou, B. Djafari-Rouhani, B. Bonello, V. Laude, Phys. Rev. B **82**, 174303 (2010)

IV.C Mobilité des joints de grains

Thèse A. Rajabzadeh - Collab F. Momprou et M. Legros

IV.C.1 Problématique physique

En 2009, F. Momprou et M. Legros du CEMES m'ont sollicité pour étudier théoriquement la mobilité des joints de grains dans les matériaux nanocristallins.

Un matériau soumis à une contrainte se déforme : la déformation est d'abord élastique puis devient plastique dès que la contrainte atteint une valeur appelée contrainte critique. La déformation plastique d'un matériau est généralement pilotée par le déplacement de dislocations. Les dislocations sont des défauts linéaires dont le déplacement induit une déformation (vecteur de Burgers) [136, 137]. La mobilité, la création ainsi que l'interaction des dislocations entre elles ou avec des impuretés ont ainsi été très largement étudiées, aussi bien expérimentalement [138] que théoriquement [139, 140, 141].

Afin d'augmenter la contrainte critique, et donc le régime élastique d'un matériau, les développeurs de matériaux ont intentionnellement entravé le déplacement des dislocations. Deux obstacles principaux permettent de s'opposer au déplacement des dislocations : les impuretés (qui peuvent conduire à des alliages si les concentrations en impuretés deviennent très importantes) ou les joints de grains. Nous nous focalisons dans cette étude sur l'utilisation de joints de grains comme obstacles au déplacement des dislocations. Ainsi, la contrainte critique augmente avec l'augmentation de la densité de joints de grains et donc avec la diminution de la taille de grains d'un matériau polycristallin : la loi empirique de Hall-Petch décrit quantitativement ce phénomène [142, 143]. Plus précisément, l'explication communément admise permettant de rendre compte de cette loi empirique est la suivante : dans un matériau polycristallin, sous l'effet d'une contrainte appliquée, les dislocations dans un grain se déplacent et s'empilent le long du joint de grains. Le nombre des dislocations qui s'empilent diminue avec la taille du grain car il est proportionnel à la densité de dislocations (qui varie peu avec la taille de grain) et au volume du grain. Afin de nucléer une dislocation de l'autre côté du joint et ainsi de continuer à déformer plastiquement le matériau, il est nécessaire d'appliquer une contrainte externe qui augmente avec la diminution de la taille du grain [144, 145] : en effet, la contrainte interne (à l'extrémité de la pile) engendrée par l'empilement des dislocations diminue avec le nombre de dislocations empilées et donc avec la taille du grain ; la contrainte externe supplémentaire nécessaire pour nucléer une dislocation de l'autre côté du joint croît ainsi avec la diminution de la taille du grain.

La loi de Hall-Petch reste valable pour des tailles de grains typiquement supérieures à une centaine de nanomètres pour des métaux purs. Cependant, lorsque la taille des grains devient de l'ordre de la dizaine de nanomètres, une absence d'effet voire (selon les études) un effet Hall-Petch inverse est observé : la contrainte critique reste constante voire diminue avec la diminution de la taille des grains [146, 147, 148]. Si toutes les études concernant ces matériaux nanocristallins ne montrent pas toujours les mêmes résultats (contrainte critique constante ou diminuant), elles s'accordent toutes pour montrer une modification significative de comportement par rapport à la loi de Hall-Petch.

Pour expliquer ce comportement, la mobilité des joints de grains [149], comme vecteur alternatif de la plasticité, est généralement admise et fait l'objet de nombreuses études depuis une dizaine d'années [150]. Différents mécanismes mis en jeu lors de la déformation de matériaux nanocristallins ont été mis en évidence : le "rampage" de joints de grains (Coble Creep) dû à la diffusion de lacunes dans le joint, la formation de "twins" sous contrainte [151], le "sliding", glissement d'un grain par rapport à l'autre [152] et le couplage du mouvement du joint à un cisaillement, dans lequel le mouvement du joint de grains est couplé à une déformation de cisaillement [M29, 153, 154, 155, 156].

Le mécanisme de couplage est généralement celui observé à basse température ; de plus, des simulations ont montré que le mécanisme de glissement était rapidement supplanté par le mécanisme de couplage [157]. Le mécanisme de rampage fait appel à la diffusion de lacunes inhiber aux basses températures et la formation des twins à la formation de nouveau joints de grains. C'est donc le mécanisme de couplage que F. Mompiau et M. Legros m'ont demandé d'étudier. Cette collaboration s'est concrétisée par le travail de thèse d'A. Rajabzadeh portant sur l'étude expérimentale et théorique de ce mécanisme de couplage. Je me suis chargé de l'encadrement de la partie théorique.

IV.C.2 Description du mécanisme de couplage

Le déplacement normal du joint de grains d'une distance m soumis à une contrainte de cisaillement s'accompagne d'un cisaillement, une translation relative d_1 des deux grains, transverse au joint de grains : la figure IV.5 illustre ce mécanisme. Le couplage du mouvement du joint avec le cisaillement est alors caractérisé par le facteur de couplage $\beta = \frac{d_1}{m}$. Les caractéristiques du joint et notamment l'angle de désorientation θ entre les deux grains est naturellement l'un des paramètres influant sur la valeur du facteur de couplage.

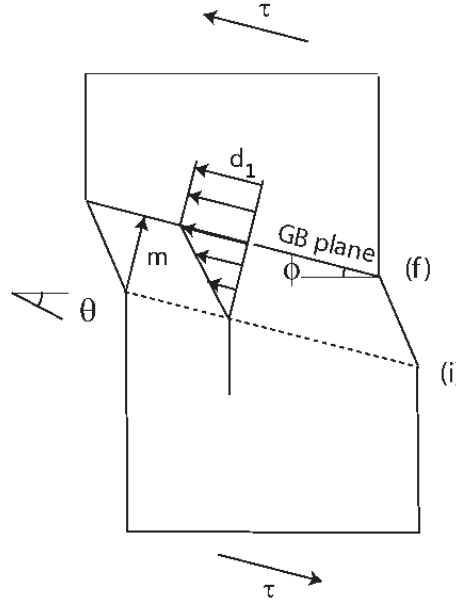


Figure IV.5: Illustration du mécanisme de couplage.

IV.C.3 Etat de l'art

Les expériences portent soit sur des polycristaux [154, 158, 159], soit sur des bi-cristaux [M29, 160], matériaux modèles pour l'étude de la mobilité des joints de grains. Les expériences les plus abouties permettent la mesure du facteur de couplage lors du mouvement du joint. Le mécanisme de couplage a été observé aussi bien pour des joints de grains à angle de désorientation faible [161], pour joints de grains coïncidents à grand angle de désorientation [162] et pour des joints de grains presque coïncidents [163].

Différents modèles ont tenté d'expliquer ce couplage, la plupart d'entre eux sont des modèles géométriques. Read et Shockley [164] décrivent le mouvement du joint de grains à faible angle de désorientation comme le déplacement du réseau de dislocation primaire permettant de décrire un joint de grains. Ce modèle initialement établi pour des joints de grains à faible angle, a été étendu au cas des joints de grains symétriques et asymétriques à grand angle [155, 165]. Dans cette théorie, le facteur de couplage ne dépend que de la densité des dislocations primaires, quantité qui dépend uniquement de l'angle de désorientation du joint. Dans le modèle de "Shuffling" [163], la migration s'effectue par nucléation puis déplacement de marche, perpendiculaire au plan du joint, mais sans produire de déformation. Le modèle DSC (Displace-

ment Shift Complete) combine les deux derniers modèles dans le cas de joints de grains coïncidents [166, 167]. Il décrit la migration par nucléation et déplacement de marches : dans ce modèle, une déformation de cisaillement (tangentielle au joint de grains) peut être produite. Finalement, le modèle SMIG (Shear Migration Geometrical) [168, 169] est un modèle purement géométrique qui permet de généraliser les idées du modèle DSC au cas d'une déformation quelconque. Cette déformation est caractéristique de la marche, appelée disconnection [160, 170, 171].

Ces modèles ont été testés expérimentalement : différentes études rapportent que le facteur de couplage ne dépend que de l'angle de désorientation [150, 160, 171], comme annoncé dans le modèle de Read et Schokley. Certaines études rapportent des facteurs de couplage très faibles ne pouvant être expliqués par ce modèle mais que le modèle SMIG plus souple peut permettre d'expliquer [M29, 172].

Des simulations numériques, de type dynamique moléculaire ont mis en évidence un facteur de couplage en accord avec celui annoncé par le modèle de Read and Schokley [150, 155, 173]. Un mécanisme par création de marche a été observé dans les simulations sans que ce mécanisme n'ait été isolé ni caractérisé énergétiquement [155, 174]. Il a cependant été montré que la migration des marches est plus facile que leur nucléation [175]. La plupart de ces simulations étudient la migration du joint en imposant une vitesse de cisaillement constante.

A l'heure actuelle, plusieurs questions restent en suspens :

- De quoi dépend le facteur de couplage ? Ne dépend-il que de l'angle de désorientation ?
- Quels sont les mécanismes élémentaires conduisant à la mobilité du joint de grains.

IV.C.4 Travail effectué

IV.C.4.1 Travail expérimental

Une partie du travail de thèse d'A. Rajabzadeh concerne l'étude expérimentale de la mobilité des joints de grains. Pour ce faire, des expériences de traction in-situ en microscopie électronique en transmission et des caractérisations par microscopie électronique en transmission haute résolution sur des bicristaux et des polycristaux d'aluminium ont été menées au laboratoire. Lors de ces expériences de traction, pour des raisons techniques, la contrainte exercée n'est pas une contrainte de cisaillement pure mais possède une composante perpendiculaire au joint [M29, 160, 171]. Je ne donne ici que les conclusions principales de ce travail expérimental :

- Les déformations mesurées couplées à la migration du joint de grains com-

portent non seulement une composante parallèle au joint de grains mais aussi une composante perpendiculaire [M29].

- La migration du joint de grains s’effectue par déplacement de marche. Ces marches sont identifiées comme des disconnections. Sans rentrer dans les détails [176], une disconnection est un défaut du joint de grains qui présente à la fois un caractère de marche et de dislocation. Ainsi une disconnection peut transporter une déformation comportant à la fois une composante parallèle et perpendiculaire au joint de grains.
- une dislocation du réseau, lors de son interaction avec un joint de grains, peut se décomposer pour former une disconnection.

IV.C.4.2 Travail numérique

L’idée du travail numérique est d’étudier les mécanismes élémentaires de la migration du joint de grains et plus précisément de déterminer le chemin de plus faible énergie permettant au joint de migrer. Le long de ce chemin, il sera possible d’observer tous les états intermédiaires (incluant leurs structures) instables ou éventuellement métastables lors de la migration. Techniquement, la méthode Nudge Elastic Band [177, 178] permet cette opération. Cette méthode demande la connaissance de l’état initial avant migration et l’état final après la migration et génère les états intermédiaires le long du chemin de plus faible énergie. S’il est facile de générer deux joints de grains à deux positions différentes, il est important de remarquer que dans la méthode NEB, tous les atomes sont discernables : il faut donc générer un état final à partir de l’état initial, ce qui permet de conserver l’identification de chaque atome lors de la migration.

D’autre part, il nous faut un paramètre extérieur permettant de contrôler la migration. La plupart des études se réfèrent souvent à la contrainte de cisaillement comme paramètre contrôlant la migration [175]. Dans notre cas, nous avons utilisé la déformation de cisaillement imposée au joint. Cette déformation reste constante lors de la migration du joint, alors que la contrainte de cisaillement chute. La figure IV.6 présente un schéma de la boîte de simulation utilisée : la déformation de cisaillement imposée au joint est contrôlée par le déplacement relatif d de deux parties (slab) de chaque grain éloignées du joint de grains.

Afin de générer deux configurations du joint de grains avant et après migration, nous avons effectué un circuit dans l’espace des déplacements relatifs d à 0 K : nous avons d’abord augmenté le déplacement d jusqu’à provoquer la migration, puis diminué ce même paramètre. Nous explicitons ici cette procédure, étant donné qu’elle sera reprise dans le projet au chapitre V. La figure IV.7 montre la variation de la

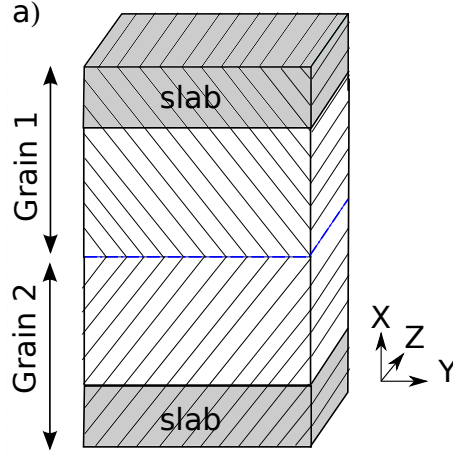


Figure IV.6: Boite de simulation utilisée. Des conditions aux limites périodiques sont appliquées dans les directions y et z .

contrainte de cisaillement en fonction du déplacement relatif d . Partant de la configuration d'équilibre $d_0 = 0$, la contrainte augmente linéairement et caractérise un régime élastique laissant le joint de grains dans sa position initiale. Ce régime se termine pour $d_c = 0,365$ nm où la contrainte chute avec la migration du joint. A partir de ce point, une augmentation de d conduit à une nouvelle croissance linéaire de la contrainte jusqu'à une nouvelle migration du joint conduisant à un comportement "stick-slip" du système [179]. Au contraire, en diminuant d à partir de $d > d_c$ (courbe rouge), la contrainte diminue et caractérise un régime élastique où le joint de grains est dans sa position finale.

A 0 K, le joint de grains migre pour $d = d_c$. Mais pour une température finie, la migration du joint de grains peut être thermiquement activée pour $d < d_c$. Les configurations du système avant (courbe noire) et après migration (courbe rouge) du joint de grains obtenues à 0 K sont utilisées comme état initial et final dans la méthode NEB, pour chaque valeur de d avec $0 < d < d_c$. Entre deux configurations initiale et finale pour un déplacement d donné, les résultats de la méthode NEB montrent que le chemin de plus faible énergie permettant la migration du joint de grains présente de multiples états métastables. La figure IV.8a) et b) représente le chemin de plus faible énergie pour une migration d'un joint de grains ($\Sigma 13$ dans du cuivre) ne comportant qu'un seul état métastable (le nombre d'état métastable dépend de la taille de la cellule de simulation) ainsi que les configurations correspondantes du joint . Le lecteur trouvera tous les détails de cette étude dans la publication jointe [M30] à

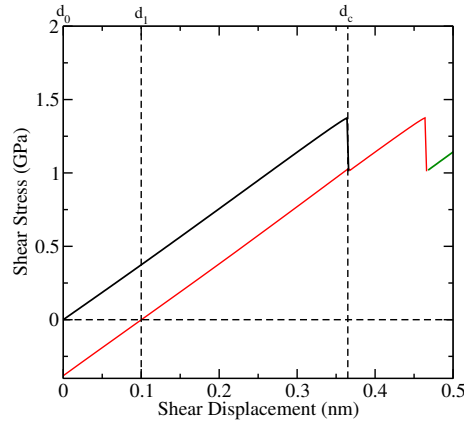


Figure IV.7: Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du déplacement relatif d . Les courbes noires et rouges correspondent aux configurations initiales et finales du joint de grains.

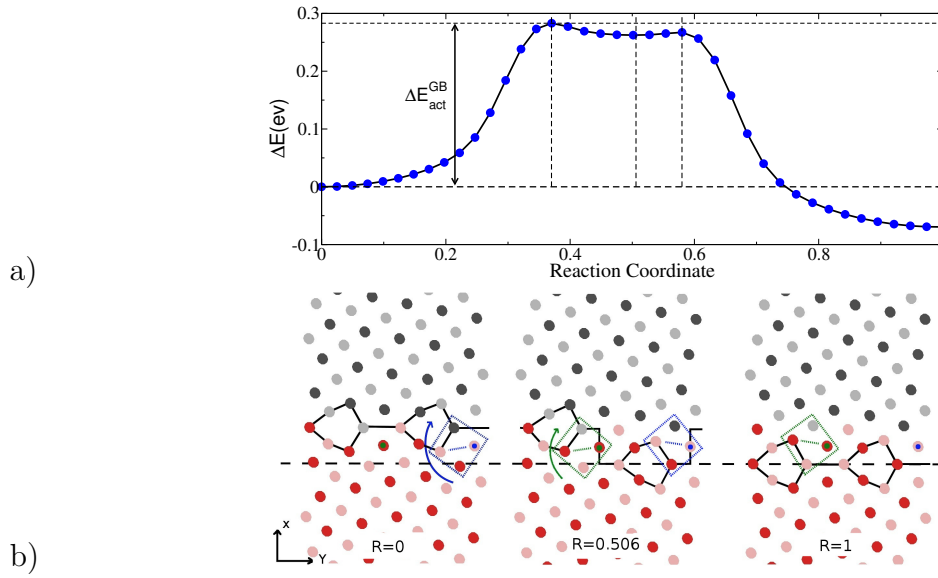


Figure IV.8: a) Chemin de plus faible énergie pour une migration d'un joint de grains ($\Sigma 13$ dans du cuivre) en fonction de la coordonnée de réaction et b) configurations du joint correspondant aux états stables et métastables

la section IV.C.5. Nous listons ici les principaux résultats de l'étude :

- La migration du joint de grains est un processus activé.
- La migration du joint de grains s'effectue par nucléation d'une paire de marches,

identifiées comme des disconnections, puis par déplacement de ces disconnections. Chacun des états métastables du chemin de plus faible énergie permettant la migration correspond à une position de ces marches (voir la Fig. IV.8b).

- La théorie de l'élasticité linéaire permet de rendre compte des énergies des états métastables observés et d'en déduire les énergies d'activation nécessaires pour la nucléation et la migration des disconnections. L'énergie d'activation nécessaire pour la nucléation de ces disconnections est environ 11 fois plus importante que l'énergie d'activation nécessaire pour déplacer une disconnection.
- Le déplacement de la disconnection transporte une déformation. Les disconnections créées ont un vecteur de Burgers parallèle au plan du joint de grains. Le rapport entre cette déformation et la hauteur de la marche permet de retrouver le facteur de couplage. Le facteur de couplage observé dans nos simulations correspond à celui prédit par le modèle de Read et Shockley [164]. Cependant, nous déduisons de notre étude que le facteur de couplage est une caractéristique de la disconnection créée lors de la migration, plutôt que du joint de grains.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses, j'y reviendrai notamment en les développant dans la partie projet de ce manuscrit au Chapitre V.

IV.C.5 Publications jointes

- A. Rajabzadeh, F. Mompiau, M. Legros et N. Combe Phys. Rev. Lett. **110**, 265507 (2013)

Elementary Mechanisms of Shear-Coupled Grain Boundary Migration

A. Rajabzadeh,^{1,2} F. Momprou,^{1,2} M. Legros,^{1,2} and N. Combe^{1,2,*}

¹*Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales, CNRS UPR 8011,
29 rue Jeanne Marvig, BP 94347, 31055 Toulouse cedex 4, France*

²*Université de Toulouse, UPS, F-31055 Toulouse, France*

(Received 6 May 2013; published 28 June 2013)

A detailed theoretical study of the elementary mechanisms occurring during the shear-coupled grain boundary (GB) migration at low temperature is performed focusing on both the energetic and structural characteristics. The migration of a $\Sigma 13(320)$ GB in a copper bicrystal in response to external shear displacements is simulated using a semiempirical potential. The minimum energy path of the shear-coupled GB migration is computed using the nudge elastic band method. The GB migration occurs through the nucleation and motion of GB steps identified as disconnections. Energy barriers for the GB and disconnection migrations are evaluated.

DOI: [10.1103/PhysRevLett.110.265507](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.265507)

PACS numbers: 61.72.Mm, 61.72.Ff, 62.20.fq

Nanocrystalline materials (grains sizes <100 nm) present enhanced mechanical properties compared to conventional materials. While the role of dislocations may explain the mechanical properties' enhancements due to grain refinement in the microcrystalline regime (Hall-Petch effect) [1], stress-induced grain boundary (GB) migrations are suggested to be an efficient plasticity mechanism in nanocrystalline metals [2–4].

Among the possible GB-based mechanisms [5], at low temperature, for low- and high-angle GBs, the shear-coupled GB migration has been evidenced as a dominant one both experimentally [2,6,7] and using molecular dynamics simulations [8–10]: the normal GB displacement over a distance m is accompanied by a relative in-plane translation Δd . The coupling factor $\beta = \Delta d/m$ characterizes this mechanism. Numerous theoretical studies have focused on the relation between the coupling factor and the GB geometry [8,11] or on the stick-slip GB migration under a constant shear velocity [12]. Besides, experimental efforts have mainly consisted in measuring the coupling factor [7,11,13].

The present theoretical study addresses the elementary mechanisms occurring during the shear-coupled GB migration at low temperature. Using atomistic simulations based on the nudge elastic band (NEB) method, the shear-coupled GB migration is shown to occur through the nucleation and motion of GB steps, identified as disconnections [14]. Structural and energetic characteristics of these elementary mechanisms are described. The GB migration, generally considered a simple activated process of the stick-slip motion is evidenced as a succession of elementary activated processes in agreement with numerical observations of disconnections [8,15].

The migration of a symmetric tilt GB in response to an external shear deformation is investigated in a copper bicrystal using the molecular dynamics (MD) simulation package LAMMPS [16]. Figure 1(a) shows a sketch of the

system under study. The simulation cell contains two symmetric grains of a perfect fcc copper crystal disorientated relatively to each other by an angle $\theta = 67.38^\circ$ around the [001] direction: a symmetric coincident site lattice (CSL) tilt boundary, $\Sigma 13(320)$, results at the interface. The equilibrium configuration of this GB and its shear-coupled migration characteristic have already been studied [12]. Periodic boundary conditions are applied in the $[2\bar{3}0]$ (y -axis) and [001] (z -axis) directions. The cell x size (x axis along the $[320]$ direction) is 10.3 nm. In the following, $L_{[2\bar{3}0]}$ ($L_{[001]}$) refers to the coincident site lattice periodicity along the $[2\bar{3}0]$ ([001]) direction. The interactions between copper atoms are modeled using an embedded-atom potential [17]. Two 1.5 nm thick slabs at the top and bottom of the cell contain atoms with relative positions frozen to the perfect lattice ones and are used to impose a shear stress on the GB. The equilibrium structure of the $\Sigma 13$ GB is reported in Fig. 1(b) and shows characteristic structural units [12].

The shear-coupled GB migration is studied at 0 K: the slabs are translated relatively to each other in the y direction by small increments and the potential energy is minimized at each step using a conjugate gradient method. Figures 2(a) and 2(b) report the shear stress (calculated using the virial stress tensor) and the potential energy variation as a function of the relative shear displacement d . These results are given for a simulation cell which the y , z sizes, and atom number are 1.3 nm ($1L_{[2\bar{3}0]}$), 1.4 nm ($4L_{[001]}$), and 1664 atoms. Increasing the shear displacement d from the equilibrium initial configuration $d_0 = 0$ in Fig. 2, the shear stress (potential energy) linearly (quadratically) increases and evidences an elastic regime leaving the GB position unchanged compared to its initial position (black curves). This regime breaks up at $d_c = 0.365$ nm where the shear stress drops as the GB migrates. From this point $d > d_c$, an increase in shear displacement d produces a linear increase (red or dark gray curves) of the shear

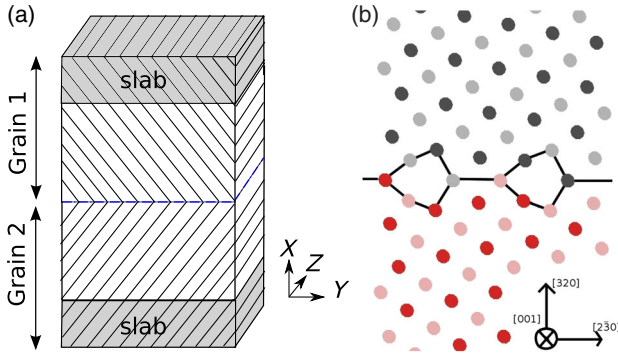


FIG. 1 (color online). (a) Sketch of the simulation cell. (b) Configurations of the $\Sigma 13$ GB projected in the (x, y) plane: Black (gray) and red (pink) atoms belong to different grains. Black (red) and gray (pink) atoms do not have the same z coordinate. For black and white printing, red, gray, and pink atoms appear as dark gray, gray, and light gray atoms.

stress until the next GB migration resulting in a stick-slip behavior [12]. Decreasing the shear displacement d from $d > d_c$ (red or dark gray curves) results in the linear (quadratic) decreases of the shear stress (potential energy): this regime is elastic leaving the GB position unchanged compared to the final GB configuration reached after the first migration. The shear stress cancels and the potential energy is minimum at the equilibrium final GB position

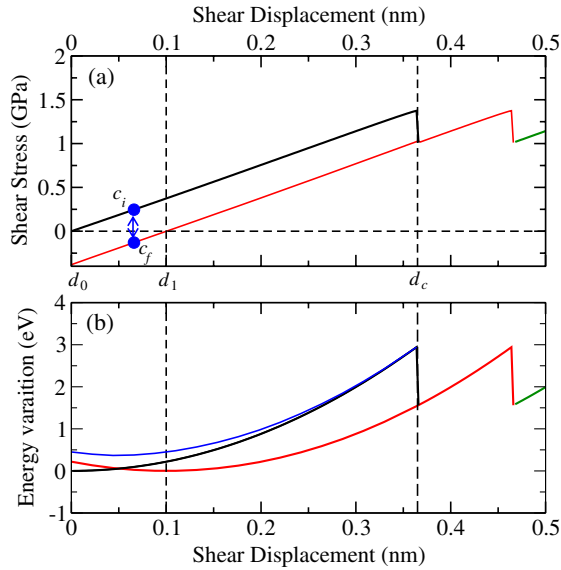


FIG. 2 (color online). (a) Shear stress and (b) potential energy variation (black, red, and green) as a function of the shear displacement. Black and red curves correspond to the initial and final configurations of the GB. The blue curve reports the energy of the transition state from the initial to the final configuration. Dashed lines are a guide to the eyes. c_i and c_f denote the initial $RC = 0$ and final $RC = 1$ configurations used in the NEB method with $d = 0.066$ nm [cf Fig. 3(a)]. The cell y and z sizes are 1.3 nm and 1.4 nm. For black and white printing, red and blue curves appear as dark and very dark gray curves.

$d_1 = 0.1$ nm. The normal GB displacement $m = -0.25$ nm (measured from the simulation) is accompanied by a shear displacement $\Delta d = d_1 - d_0$. The coupling factor is $\beta = -0.40$, in agreement with previous studies [12].

While the GB migrates at 0 K for $d = d_c$, at finite temperature, the GB may migrate for $d < d_c$ [12]. To investigate this expected thermally activated migration, configurations of the system before and after the GB migration obtained at 0 K for a given external parameter d are used as initial and final configurations in the climbing image NEB method [18]. The NEB method involving typically 40 images yields the determination of the minimum energy path (MEP) for each value of d . A reaction coordinate (RC), a normalized distance [19] along the energy path, is defined as an indicator of the GB migration progress. Figure 3(a) reports the variation of the potential energy ΔE along the MEP for a shear displacement $d = 0.066$ nm, a representative MEP among those obtained varying d : the NEB is performed between the initial c_i ($RC = 0$) and final c_f ($RC = 1$) configurations reported in Fig. 2(a). The MEP presents two local maxima for $RC = 0.37$ and 0.58 and a metastable state for $RC = 0.506$. The energy barrier for the GB migration is deduced $\Delta E_{\text{bar}}^{\text{GB}} = 0.283$ eV. Figure 3(b) reports the projection of the initial, metastable and final configurations of the GB in the (x, y) plane. The metastable configuration, a $L_{[001]}$ periodic structure along the z direction, shows a displaced structural unit evidencing two opposite GB steps. Performing a Burgers circuit in the (x, y) plane, the Burgers vectors $\vec{b}_1 = (L_{[2\bar{3}0]}/13)\vec{u}_y$ and $\vec{b}_2 = -\vec{b}_1$ are associated with the left and right steps. Such GB steps,

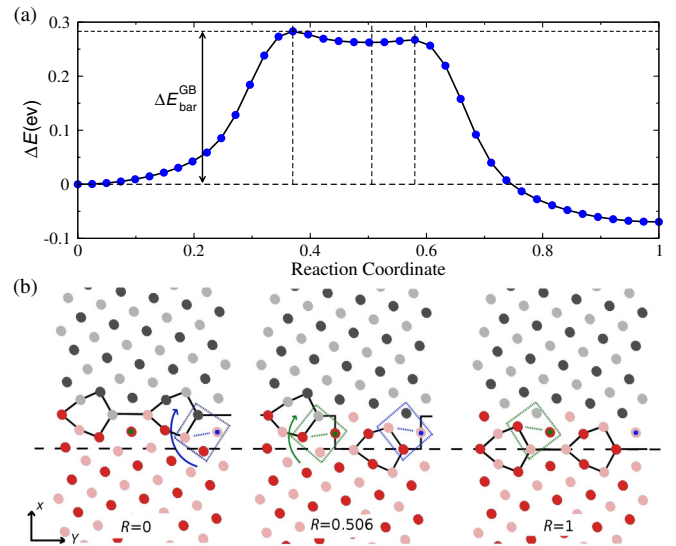


FIG. 3 (color online). (a) MEP energy profile as a function of the RC. (b) Same as Fig. 1(b) for the initial, metastable, and final GB configurations. Black curves are guides to the eyes. Blue and green squares display the main moving atoms. The cell y and z sizes are 1.3 nm and 1.4 nm.

presenting a shear component and a normal displacement (the step height) are, following Ref. [14], disconnections. The ratio between this shear component and the step height is the GB coupling factor. Examining the configurations along the MEP, the appearance and disappearance of the disconnections are mainly induced by the rotation of four atomic columns around the z direction suggesting a shuffling mechanism [20,21]: These columns are enclosed in the blue (right) ($RC = 0 \rightarrow 0.506$) and green (left) squares ($RC = 0.506 \rightarrow 1$) in Fig. 3(b) and the rotation axes nearly coincide with the blue and green points (corresponding to the right corner).

Some additional simulations are performed in cells with y sizes ranging linearly from 1.3 nm ($1L_{[2\bar{3}0]}$) to 6.5 nm ($5L_{[2\bar{3}0]}$) corresponding to 1664 to 8320 atoms (the cell x and z sizes being 10.3 nm and 1.4 nm). Figure 4(a) reports the evolution of the MEP per unit area $\Delta e = \Delta E/A$ (with A the GB area) during the GB migration as a function of the RC for different cell y sizes and for a shear displacement $d = 0.066$ nm. The MEP per unit area presents an increasing number of local extrema with the simulation cell y size. The structural analysis shows that the GB migration occurs through the formation and motion in opposite directions of two (opposite) disconnections per cell regardless the cell y size. As an example, in the larger cell (6.5 nm y size) containing ten structural units, the configurations where the structural units have been successively displaced

correspond either to a minimum or a shoulder (at $RC = 0.13, 0.79$, and 0.84) in the MEP.

Below, the disconnection formation is shown to be the limiting step of the migration. To this aim, the MEP curves are interpreted within the elasticity theory. In the following, all quantities denoted by ζ refer to energies per disconnection unit length. The excess energy ζ due to the presence of two opposite parallel disconnections separated by a distance a reads [22]:

$$\zeta(a) = 2\zeta_{\text{form}}(r_c) + \zeta_{\text{inter}}(a, r_c) + \zeta_{\text{stress}}(a), \quad (1)$$

$\zeta_{\text{form}}(r_c)$ is the disconnection formation energy (r_c the core radius). $\zeta_{\text{inter}}(a, r_c)$ is the elastic interaction energy between the disconnections and their images (periodic boundary conditions in the y direction): if the disconnection cores do not overlap, analytical calculations using the linear isotropic theory of elasticity (with Poisson's ratio ν and shear modulus μ) yield: $\zeta_{\text{inter}}(a, r_c) = (\mu b_1^2 / 2\pi(1 - \nu)) \ln[(L_y / \pi r_c) \sin(\pi a / L_y)]$. $\zeta_{\text{stress}}(a)$ is the work of internal forces during the disconnection motion in the absence of disconnection interactions, i.e., the energy change produced by the displacement a of a single disconnection in an infinite GB interface: $\zeta_{\text{stress}} = (e_{\text{final}} - e_{\text{initial}})a$ with e_{final} (e_{initial}) the energy per unit area of a system with a plane GB in its final (initial) position. $e_{\text{final}} - e_{\text{initial}}$ deduces from Fig. 2(b). Examining the metastable configurations along the MEP, the disconnection distance a is found to linearly vary with RC: $a = L_y \text{ RC}$. Figure 4(b) reports the excess energy ζ derived from the NEB calculations (solid curve) in the larger cell (6.5 nm y size) and the fit (dashed curve) of the metastable configurations curve by the expression: $\zeta(a) = 2\zeta_{\text{form}}(r_c) + K \ln[(L_y / \pi r_c) \sin(\pi a / L_y)] + (e_{\text{final}} - e_{\text{initial}})a$. Values of $\zeta_{\text{form}}(r_c) = 0.053 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$ (using r_c the copper lattice parameter 0.3615 nm) [23] and $K = 0.3059 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$ are deduced. Though the expression $\zeta_{\text{inter}}(a, r_c)$ is established using the isotropic linear elasticity, its application to the present case is satisfactory [24]. From the subtraction of the MEP with Eq. (1), the disconnection motion energy barrier is deduced $\Delta\zeta_{\text{bar}}^{\text{disc}} \approx 52 \pm 4 \text{ meV} \cdot \text{nm}^{-1}$. The energy barrier $\Delta\zeta_{\text{bar}}^{\text{disc}}$ for a disconnection motion is about 11 times smaller than the energy barrier $\Delta\zeta_{\text{bar}}^{\text{GB}}(5L_{[2\bar{3}0]}) = 578 \text{ meV} \cdot \text{nm}^{-1}$ [measured from Fig. 4(b)] for the GB migration in the larger cell in qualitative agreement with recent simulation results [25]. Though rigorously dependent on the disconnection formation and motions, the GB migration rate is essentially controlled by the formation of a critical nucleus composed of two disconnections.

Figure 5 reports the energy barrier for the GB migration per unit disconnection length $\Delta\zeta_{\text{bar}}^{\text{GB}}(L_y)$ as measured and defined from Fig. 4(b) as a function of the shear displacement d in the range $0 < d < d_c$ for different cell y sizes. For a given cell y size, $\Delta\zeta_{\text{bar}}^{\text{GB}}(L_y)$ cancels for $d = d_c$ in agreement with the spontaneous migration of the GB at 0 K . $\Delta\zeta_{\text{bar}}^{\text{GB}}(L_y)$ decreases with d : the work of the external

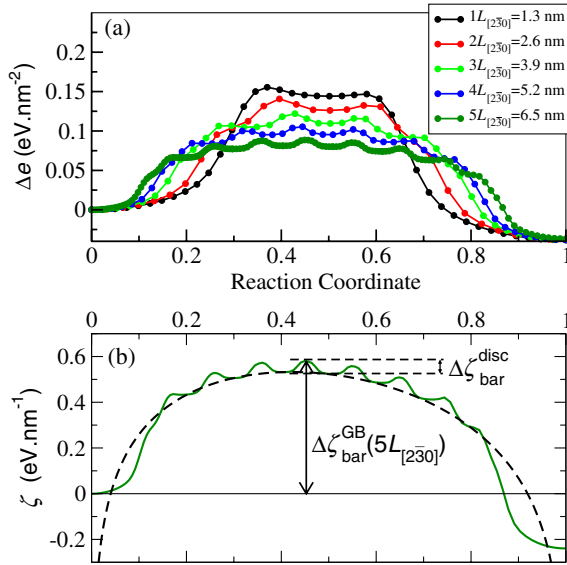


FIG. 4 (color online). (a) Minimum energy path per unit area as a function of the RC for $d = 0.066$ nm for 5 different cell y sizes ranging from 1 to $5L_{[2\bar{3}0]}$ (z size is 1.4 nm). (b) Minimum energy path (solid line) per unit disconnection length as a function of the RC for $d = 0.066$ nm (the cell y and z size are 6.5 nm and 1.4 nm) and energy variation (dashed line) for stable configurations, as fitted from elasticity theory Eq. (1). The quantities $\Delta\zeta_{\text{bar}}^{\text{GB}}$ and $\Delta\zeta_{\text{bar}}^{\text{disc}}$ are roughly reported.

- [11] F. Momprou, D. Caillard, and M. Legros, *Acta Mater.* **57**, 2198 (2009); D. Caillard, F. Momprou, and M. Legros, *Acta Mater.* **57**, 2390 (2009).
- [12] Y. Mishin, A. Suzuki, B. Uberuaga, and A. Voter, *Phys. Rev. B* **75**, 224101 (2007).
- [13] T. Gorkaya, D. A. Molodov, and G. Gottstein, *Acta Mater.* **57**, 5396 (2009).
- [14] J. Hirth and R. Pond, *Acta Mater.* **44**, 4749 (1996).
- [15] L. Wan and S. Wang, *Phys. Rev. B* **82**, 214112 (2010).
- [16] S. J. Plimpton, *J. Comp. Physiol.* **117**, 1 (1995).
- [17] Y. Mishin, M. Mehl, D. Papaconstantopoulos, A. Voter, and J. Kress, *Phys. Rev. B* **63**, 224106 (2001).
- [18] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jonsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000).
- [19] It is the cumulative distance (normalized by the total cumulative distance) between adjacent replicas in the configuration space (dimension $3N$, N the number of atoms).
- [20] S. Babcock and R. Balluffi, *Acta Metall.* **37**, 2367 (1989).
- [21] F. Momprou, M. Legros, and D. Caillard, *Acta Mater.* **58**, 3676 (2010).
- [22] J. P. Hirth and J. Lothe, *Theory of Dislocations* (Krieger Publishing Company, Malabar, 1992).
- [23] R. J. Kurtz, R. G. Hoagland, and J. P. Hirth, *Philos. Mag. A* **79**, 683 (1999).
- [24] Note that we have also checked that the prefactor K weakly depends on the size L_x of the cell.
- [25] H. Khater, A. Serra, R. C. Pond, and J. P. Hirth, *Acta Mater.* **60**, 2007 (2012).
- [26] A stress load at 0 K to induce the GB migration, a stress unload to generate the final configuration and finally, the NEB study between the initial and final configuration.

V PROJET DE RECHERCHE

Au cours de mon activité professionnelle des dernières années et comme j'ai pu le montré dans le chapitre IV, j'ai développé des thématiques de recherche concernant des problèmes fondamentaux concernant les nanotechnologies. L'approche que j'ai développée est essentiellement une approche microscopique des phénomènes, avec des outils théoriques analytiques et numériques. J'ai tenu à garder une grande proximité avec les expérimentateurs. Celle-ci s'est concrétisée aussi bien par des collaborations conduisant à des publications [M10, M20, M22, M26, M27], que par des co-directions ou des co-encadrements de thèse (P.-M Chassaing et A. Rajabzadeh) [M13, M14, M15, M17, M19, M29, M30].

Ces recherches fondamentales, cette approche à l'échelle atomique, ces outils théoriques et cette proximité avec les expériences correspondent à mes goûts et la manière dont je perçois la physique. Aussi, je compte poursuivre le même type d'approche dans le futur. Les thématiques de recherche ou les outils utilisés sont, quant à eux susceptibles d'évoluer.

Je distinguerai dans la suite, les thématiques de recherche que je développerai à court et moyen terme et dont les contours sont bien définis et des thématiques qui me semblent pertinentes pour un développement à plus long terme et dont naturellement, les contours sont encore mal définis.

Les deux dernières thèses que j'ai encadrées, ont donné des résultats très intéressants et ont ouverts un certain nombre de perspectives stimulantes qu'il convient de développer. Ainsi, mon projet de recherche à court et à moyen terme s'inscrit avant tout dans la continuité de mes activités actuelles.

L'auto-organisation sur substrat soumis à une onde acoustique stationnaire met en oeuvre une idée nouvelle pour laquelle peu d'études ont été menées. Nos travaux

ont permis de "débroussailler" le sujet mais de nombreuses perspectives s'offrent : notamment, si les mécanismes de l'auto-organisation d'adatoms commencent à être assez bien compris, ceux régissant l'auto-organisation d'agrégats restent à découvrir : La section. V.A précisera les directions dans lesquelles je compte m'investir sur cette thématique.

L'étude de la migration des joints de grains par couplage à un cisaillement a notamment permis la mise au point d'une procédure d'étude de la migration. Sur un sujet très actuel, cette nouvelle procédure ouvre de très larges perspectives qui seront développées dans la section V.B.

Parallèlement à ces deux thématiques, et compte tenu de mon expertise sur l'élasticité des surface et des effets de surface dans les nanoparticules, je suis sollicité pour participer à la caractérisation de nanoparticules coeur/coquille Fe@Au récemment synthétiser au laboratoire. Cette thématique à court terme sera développée dans la section V.C.

Je poursuis par ailleurs dans le cadre d'une collaboration avec J.R. Huntzinger des activités sur la propagation de phonons dans des milieux périodiques. Cette thématique sera développée dans la section V.D.

Dans la section V.E, je présenterai différentes directions de recherche qui m'intéressent et me semblent pertinentes pour des développements à plus longs termes.

V.A Auto-organisation induite par une onde acoustique

Le travail de thèse réalisé par C. Taillan a permis de montrer la possibilité d'auto-organiser des adatoms et des agrégats sur un substrat soumis à une onde stationnaire. Plusieurs perspectives importantes peuvent faire suite à ce travail.

Au niveau numérique, l'étude portant sur l'auto-organisation d'agrégats et notamment celle portant sur les agrégats d'une centaine d'atomes reste à concrétiser. L'enjeu est la compréhension du mécanisme précis permettant à des agrégats non cristallins d'avoir une plus forte probabilité de présence au voisinage des noeuds de déplacement transverse de l'onde, alors que des agrégats cristallins se retrouvent préférentiellement au voisinage des ventres de déplacement transverse. Tout comme lors de la formation des figures de Chaldni, des mécanismes différents sont responsables des auto-organisations de grains de sable lourds et de particules légères, cette différence de comportement entre agrégats cristallins et non-cristallins suggère que les mécanismes provoquant l'auto-organisation dans ces deux cas sont différents. Si nous commençons à avoir une compréhension partielle de l'un des phénomènes, l'auto-organisation d'agrégats cristallin étant sans doute à comparer au mécanisme d'auto-organisation atomique, l'autre reste encore assez flou. Différentes pistes d'études sont

à considérer.

Dans le cas d'un agrégat cristallin, le champ de déplacement longitudinal de l'onde est susceptible d'induire un déplacement périodique du centre de masse de l'agrégat : le mécanisme de l'auto-organisation sera alors équivalent à celui effectif pour les adatoms.

Dans le cas d'un agrégat non-cristallin, il est peu probable (et il faudra le vérifier) que le centre de masse de l'agrégat soit sensible au champ de déplacement longitudinale de l'onde et se déplace périodiquement : on s'attend plutôt à ce que seules les couches proches du substrat soient déplacées longitudinalement par l'onde. Par contre, le champ de déformation de l'onde stationnaire pourra induire une variation périodique de l'énergie d'interaction (énergie d'interface) avec le substrat.

Les simulations effectuées jusqu'à présent sur des agrégats non-cristallins ont l'inconvénient de présenter des phases non-cristallines en équilibre avec un gaz atomique : ainsi, les atomes dans un agrégat peuvent s'évaporer puis se recondenser ultérieurement. Cet équilibre complique l'étude des agrégats : notamment, le nombre d'atomes formant un agrégat n'est pas constant au cours du temps. Une solution possible à ce problème consiste à modéliser des agrégats non-cristallins formés de polymères[180]. Dans l'objectif d'une mise en oeuvre expérimentale, il sera important d'identifier les mécanismes responsables de l'auto-organisation des agrégats cristallins et non-cristallins et d'étudier leurs dépendances avec la fréquence de l'onde excitatrice.

Au niveau théorique, une équation unidimensionnelle de Langevin généralisée dont la solution est la trajectoire de l'adatom a été dérivée. Si, formellement, les descriptions du phénomène en termes d'équation de Langevin ou d'équation de Fokker-Planck sont équivalentes [181], l'équation de Fokker-Planck portant sur la densité de probabilité dans l'espace des phases est plus pertinente dans le but d'étudier l'auto-organisation : en effet, sa solution asymptotique stationnaire correspond à la densité de présence calculée dans les simulations de dynamique moléculaire. La description utilisée jusqu'à maintenant faisant intervenir un potentiel effectif n'est pas totalement satisfaisante : notamment, elle ne prend pas en compte le potentiel cristallin. Le calcul analytique de la solution stationnaire de l'équation de Fokker-Planck permettrait en outre de mieux comprendre la dépendance de la structuration avec les paramètres de l'onde. Par ailleurs, le temps caractéristique nécessaire à l'établissement de ce régime stationnaire ou en d'autres termes, l'étude du régime transitoire de l'équation de Fokker-Planck pourra lui aussi être évalué.

L'établissement de l'équation de Fokker-Planck demande la prise en compte de toutes les corrélations entre le déplacement (et la vitesse) de l'adatom et la force sinusoïdale dans le calcul des moments intervenant dans le développement de Kramers-

Moyal [182]. La résolution de cette équation est, quant à elle, plus compliquée. On pourra notamment s'inspirer de calculs menés dans des cas où le potentiel cristallin est un potentiel harmonique [183, 184].

Afin d'établir et de résoudre l'équation de Fokker-Planck, une analyse des temps caractéristiques régissant le phénomène est pertinente. Le mouvement des atomes du substrat s'effectue sur un temps $T_D = \frac{1}{\nu_D}$ avec ν_D la fréquence de Debye du substrat. Un adatome oscille librement dans un puits de potentiel cristallin avec une période T_0 . La thermalisation d'un adatome s'effectue en un temps τ_c . L'onde stationnaire a une période T et enfin un adatome réside un temps T_{diff} moyen dans un puits de potentiel cristallin avant de diffuser. Lorsque les temps T et T_0 sont bien supérieurs à T_D , les effets retardés de l'équation de Langevin généralisée peuvent être négligés [63] : la particule change de vitesse lentement sur l'échelle de temps T_D . En ce qui concerne les autres temps, pour donner un ordre de grandeur, les rapports $\frac{T_0}{T}$ et $\frac{T_{diff}}{T}$ sont de l'ordre de 0.1 et 6 dans les simulations de dynamique moléculaire. La détermination du temps τ_c est plus délicate, mais le système n'est assurément pas sur-amorti et correspondrait plutôt à une régime de faible friction : en effet, comme déjà annoncé, l'auto-organisation que l'on a mis en évidence est due à un effet inertiel.

Dans un premier temps, je m'appuierai sur les équations de Fokker-Planck dans des potentiels de confinement simple (comme un simple potentiel harmonique) en présence de la force induite par l'onde, sans tenir compte d'effet retardé et dans un régime de friction faible. Il s'agira d'évaluer les probabilités par unité de temps de saut d'un puits de potentiel cristallin à un voisin, similairement à ce qui a pu être fait dans les théories de taux de réaction [185]. A partir de ces résultats, je pourrai alors établir une équation maîtresse régissant le mouvement de l'adatome sur des temps caractéristiques de l'ordre du temps de résidence dans chaque puits de potentiel cristallin. La solution stationnaire de cette équation maîtresse donnera directement accès à la structuration engendrée par l'onde.

Par ailleurs, lorsque la demi-période $\frac{T}{2}$ de l'onde et le temps T_{diff} moyen pendant lequel un adatome reste dans un puits de potentiel cristallin deviennent du même ordre de grandeur, un phénomène de résonance stochastique peut survenir [186]. La diffusion de l'adatome d'un puits de potentiel cristallin au suivant est assistée par la force induite par l'onde. Ce régime est tout à fait pertinent y compris au niveau expérimental. On peut s'attendre à ce qu'une résonance stochastique diminue le temps caractéristique du régime transitoire conduisant ainsi à une auto-organisation plus rapide : une étude du régime de résonance stochastique sera envisagée aussi bien analytiquement que par simulation en dynamique moléculaire.

V.B Plasticité par mouvements de joints de grains

(Collab. M. Legros et F. Momprou)

Durant la thèse d'A. Rajabzadeh, nous avons mis en évidence théoriquement un mécanisme de migration du joint de grains couplé au cisaillement : dans un joint de grains symétrique, deux disconnections sont nucléées puis migrent le long du joint et conduisent ainsi au déplacement du joint de grains. Les vecteurs de Burgers associés aux disconnections créées appartiennent au plan du joint de grains.

Par ailleurs, expérimentalement, des disconnections ayant un vecteur de Burgers comportant des composantes perpendiculaires au plan du joints de grains ont été observées.

Le présent projet vise notamment à explorer numériquement la possibilité de déplacer le joint de grains via la création et la migration de disconnections différentes de celles mises en évidence lors de notre première étude théorique, et éventuellement ayant des vecteurs Burgers comportant des composantes perpendiculaires au plan du joint.

L'enjeu de ce travail est de déterminer si le joint de grains peut se déplacer selon différents modes de couplage et ainsi de comprendre les différentes conditions d'application des modèles de mouvement de joints de grains. En effet, tous ces modèles ne sont actuellement pas tous cohérents entre eux : notamment, pour ne citer qu'un exemple, le modèle de Read and Schokley [164] et son extension par Cahn et Taylor [165] ne prévoient que des vecteurs de Burgers parallèles au plan du joint alors que le modèle SMIG [158, 168] prévoit aussi des vecteurs de Burgers quelconques. Deux approches sont envisagées

- une extension du travail déjà effectué portant sur la nucléation homogène de disconnections,
- l'étude de la nucléation inhomogène de disconnections soit par l'interaction entre une dislocation et un joint de grains, soit la nucléation aux jonctions triples des joints de grains

V.B.1 Nucléation homogène de disconnections

Dans l'étude numérique effectuée par A. Rajabzadeh, le mécanisme du mouvement du joint de grains étudié est engendré par le mouvement du joint de grains à 0 K sous une contrainte de cisaillement pur. Dans nos simulations, ce cisaillement est appliqué par le déplacement relatif $\vec{d}$ parallèle au joint de deux couches (slab) épaisses situées aux extrémités de la cellule (voir Fig. IV.6). Pour être explicite et

selon la fig. IV.7, le joint de grains dans sa position initiale est cisailé à 0 K jusqu'à sa migration spontanée. Une décroissance de la déformation de cisaillement permet ensuite de créer des configurations atomiques du joint de grains dans sa position finale après migration pour une déformation donnée. La figure V.1a schématise le circuit effectué dans l'espace des coordonnées $\vec{d} = (d_x, d_y)$ du déplacement relatif des deux couches épaisses. Le circuit consistant en un cisaillement pur s'effectue uniquement le long de l'axe des abscisses. Un point vert de coordonnées $\vec{d}_c = (d_c, 0)$ mentionne la valeur du cisaillement correspondant à la migration spontanée du joint à 0 K. Le régime est purement élastique le long de la courbe noire (rouge) et le joint de grains est dans sa configuration initiale (finale) avant (après) la migration.

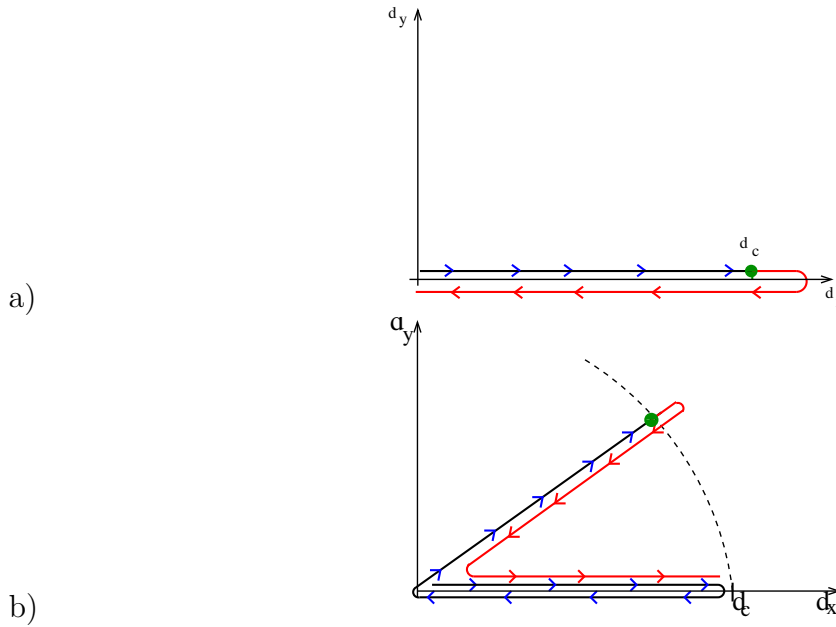


Figure V.1: Illustration des circuits de déformation dans l'espace des coordonnées $\vec{d} = (d_x, d_y)$ du déplacement relatif des deux couches épaisses. a) Circuit provoquant la migration spontanée du joint de grains à 0 K (mentionné par un point vert pour $\vec{d} = \vec{d}_c = (d_c, 0)$) par un cisaillement pur. b) Circuit provoquant la migration du joint de grains (mentionné par un point vert) par une déformation quelconque. Le long des courbes noire et rouge, le joint de grains est dans des positions avant et après migration. La courbe pointillée schématise la séparation entre régime élastique et régime plastique. Afin d'augmenter la lisibilité du schéma, les courbes d'augmentation et de diminution des contraintes ont été volontairement décalées.

Cependant, la migration du joint de grains peut être induite pour une déforma-

tion quelconque. Le mécanisme de la migration sera alors potentiellement différent de celui généré par un cisaillement pur. La figure V.1b schématise un exemple d'un tel circuit : initialement, une augmentation puis une décroissance (courbe bleu de la figure V.1b) de la déformation sous forme de cisaillement pur sont effectuées sans produire de mouvement du joint, la déformation du système reste purement élastique : cette opération a pour but de générer les configurations initiales du joint de grains pour un déplacement $\vec{d} = (d, 0)$ correspondant à un cisaillement pur. Puis une augmentation et décroissance de la déformation dans une direction quelconque de l'espace $(d_x; d_y)$ (courbe noire puis rouge de la figure V.1b) sont effectuées afin de provoquer la migration du joint illustrée par le point vert. Finalement, une augmentation (courbe rouge de la figure V.1b) de la déformation en cisaillement pur est effectuée sans produire de mouvement du joint : cette dernière opération a pour but de générer les configurations finales du joint de grains pour un déplacement $\vec{d} = (d, 0)$. Dans la Fig. V.1b), la courbe en pointillés matérialise les valeurs des vecteurs $\vec{d}$ produisant la migration du joint de grain et sépare donc les parties élastique et plastique. Les mécanismes mises en jeu lors de la traversée de cette courbe sont susceptible d'être différents selon la valeur de $\vec{d}$. La méthode Nudge Elastic Band sera ensuite appliquée entre les configurations initiale et finale pour une même valeur du déplacement relatif $(d, 0)$ correspondant à une déformation de cisaillement pur.

Les résultats attendus d'une telle étude sont une comparaison énergétique des différents mécanismes de migration du joint de grains pour des mêmes états initiaux et finaux. Ces mécanismes sont créés par une déformation dans une direction quelconque de l'espace $(d_x; d_y)$ et ils pourront ainsi avoir potentiellement des facteurs de couplage différents [187] et montrer différents types de disconnections.

Ce travail peut être envisagé dans le cas d'un joint de grains symétrique, mais aussi dans le cas d'un joint anti-symétrique, l'anti-symétrie pouvant potentiellement permette de générer de plus nombreux modes de couplage.

V.B.2 Nucléation hétérogène de disconnection

A. Rajabzadeh a étudié expérimentalement pendant sa thèse l'interaction d'une dislocation du réseau avec le joint de grains. Il a notamment montré comment une dislocation du réseau peut être absorbée par le joint de grains : le défaut ainsi créé le long du joint de grains est généralement une disconnection.

Dans le but d'étudier la migration du joint de grains par couplage au cisaillement, il apparaît donc pertinent d'étudier la migration du joint comportant déjà des disconnections créées par l'absorption d'une dislocation par le joint de grains. Cette idée reprend le travail de Kather et al. [175] montrant que la migration d'un joint de

grain est plus facile lorsqu'une disconnection est présente. Le mécanisme de nucléation inhomogène des disconnections permet vraisemblablement de créer des types de disconnections différents que celles générées par nucléation homogène.

Durant sa thèse, A. Rajabzadeh a effectué une analyse par microscopie électronique en transmission haute résolution du joint de grains $\Sigma 41(540)$ dans l'aluminium. Il a montré la présence fréquente de défauts d'espacement : ces défauts consistent en une brisure de la symétrie de translation de la structure atomique le long du joint en modifiant localement la distance entre deux unités structurales (les unités structurales du joint de la Fig. IV.8 (p. 89) sont mise en évidence par une ligne noire). Le joint de grains même en présence de tels défauts conserve sa structure planaire. La migration d'un joint de grains possédant des défauts d'espacement sous l'effet d'un cisaillement pourra être envisagée : on peut s'attendre à ce que les disconnections nucléées lors de la migration diffèrent significativement de celles générées le long d'un joint de grains parfait.

Par ailleurs, l'interaction entre une dislocation et un joint de grains a déjà fait l'objet d'études numériques [188, 189, 190], le plus souvent dans le cas de dislocations vis interagissant avec des joints symétriques de faible désorientation. Les objectifs de ces études étaient de caractériser l'absorption de dislocations dans le joint et leur réémission de l'autre côté du joint sous l'effet d'une contrainte après absorption. Une étude envisageable viserait à examiner la mobilité d'un joint ayant absorbé une dislocation. Cette étude serait alors beaucoup plus exploratoire que la migration de joint de grains possédant des défauts d'espacement. Etant donné le vaste choix possible de joints de grains et de dislocations, l'étude se concentrera dans un premier temps sur le cas de dislocations coins (peu étudiée jusqu'à maintenant) et au cas de joints de grains symétriques. L'étude pourra à plus longues échéances être étendue aux cas de joints anti-symétriques et de dislocations vis. L'essentiel de ce travail dépendra de la possibilité de choisir des dislocations, des joint de grains et des configurations permettant d'absorber une dislocation dans le joint de grains.

Par ailleurs, une autre piste d'étude elle aussi exploratoire de la nucléation hétérogène consiste en l'analyse des jonctions triples des joints de grains comme source de disconnections. Cette étude se heurtera là aussi à la possibilité de choisir des configurations (choix des joints de grains, de la contrainte appliquée) présentant la nucléation de disconnections sous l'effet d'une contrainte appliquée dans le voisinage d'une jonction triple.

V.C Nanoparticules Fe/Au

(Collab. M.Benoit, H. Tang, A. Ponchet, M.J. Casanove et C. Langlois)

Les nanoparticules magnétiques jouent un rôle important dans un grand nombre d'applications allant du stockage de l'information à la biomédecine. Dans ce dernier domaine, les nanoparticules magnétiques peuvent être utilisées en imagerie, pour délivrer localement des molécules thérapeutiques ou encore en hyperthermie. Cependant, la plupart des matériaux magnétiques ne sont généralement pas biocompatibles et s'oxydent facilement. Une solution possible pour les utiliser dans le domaine biomédical consiste à synthétiser des nanoparticules coeur/coquille avec un coeur magnétique et une coquille biocompatible.

Les expérimentateurs du CEMES ont récemment réussi à synthétiser par voie physique des nanoparticules Fe@Au avec un coeur cubique de fer (réseau cubique centré) et une coquille formée de pyramides tronquées d'or (réseau cubique face centrée). La forme de ces nanoparticules est tout à fait originale. En effet, le cube de fer présente des facettes (001) sur lesquelles l'or (001) est en relation d'épitaxie tournée de 45 deg autour de la direction [001]. La figure V.2 montre une image de microscopie électronique en transmission de ces nanoparticules. Pour la géométrie considérée, le désaccord des paramètres de maille entre le fer et l'or est expérimentalement de 0.66%.

De part mon expertise en théorie de l'élasticité des surfaces et d'élasticité linéaires, j'ai été sollicité pour participer à une étude visant à expliquer la forme particulière de ces nanoparticules et à déterminer l'effet d'une couche mince d'or sur le fer sur les propriétés des nanoparticules. Il convient notamment de déterminer si cette forme résulte ou non d'un équilibre thermodynamique. Dans l'hypothèse où ces formes seraient des formes d'équilibre, l'état de déformation dans la nanoparticule dépend à la fois des contraintes de surface et d'interface, du rapport surface sur volume de la nanoparticule, et du rapport des volumes d'or et de fer dans la nanoparticule. Le calcul des énergies de surface et d'interface et de leur variation avec la déformation (faisant intervenir la notion de contrainte de surface) est actuellement poursuivi par des calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité [M27]. Ces informations seront ensuite utilisées pour déterminer l'état de déformation de la nanoparticule et la part respective des contributions de l'élasticité de surface et de volume dans cet état.

V.D Phonons dans des nanostructures périodiques

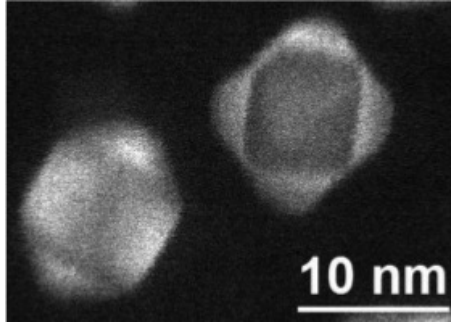


Figure V.2: Image de microscopie électronique en transmission de nanoparticules Fe@Au synthétisées par voie physique sur substrat Al_2O_3 .

(Collab. J.R. Huntzinger)

Nous avons précédemment montré qu'il est possible de contrôler la phase de la fonction enveloppe d'une onde de fréquence proche d'une bande interdite dans un super-réseau en exploitant l'analogie entre la propagation dans ces milieux et les oscillateurs paramétriques [M17]. Le travail actuellement en cours vise à calculer les interactions électron-phonon afin de déterminer dans quelles conditions les phonons mis en évidence seront visibles par spectroscopie résolue en temps. Le couplage électron-phonon est considéré dans le cadre d'un modèle photoélastique (correspondant à la diffusion des photons par les inhomogénéités de déformation du matériau induite par un phonon) [191, 192] et dans le cadre du "rippling" (correspondant à la variation de la diffusion de la lumière par le déplacement des interfaces du milieu périodique induit par un phonon). Ce travail pourra se poursuivre par le calcul de l'activité des phonons d'interface récemment mise en évidence et similaires aux états optiques de Tamm [M28].

V.E Thématiques intéressantes à plus long terme

Les simulations de dynamique moléculaire classique permettent d'accéder aux propriétés thermodynamiques d'un système. Ces simulations lorsqu'elles font appel à un thermostat reposent sur la statistique classique de Maxwell-Boltzmann. Récemment, deux méthodes reposant sur la résolution d'une équation de Langevin permettent le calcul des propriétés thermodynamiques en utilisant des statistiques quantiques [193, 194, 195] : l'idée de ces travaux consiste à choisir convenablement la force fluctuante et/ou le noyau mémoire (terme dissipatif) (reliés par le théorème de fluctuation-dissipation) dans une équation de Langevin pour tenir correcte-

ment compte de la statistique de Bose-Einstein. De telles simulations permettent de prendre en compte des termes quantiques (notamment les fluctuations de point-zéro) d'origine statistique, pour un très faible coût en temps de calcul. Ce nouveau type de thermostat appelé bain thermique quantique, ou thermostat avec un bruit coloré, s'ils possèdent un certain nombre de limitations, offre un grand nombre de perspectives. Notamment, ils offrent la possibilité de modéliser les propriétés thermodynamique et de transport thermique dans des nanostructures cristallines à des températures significativement inférieures à la températures de Debye de ces objets [196, 197].

La modélisation des matériaux tenant compte des effets quantiques est un sujet très actuel (voir aussi [141]) et me parait être une thématique à creuser aussi bien du point de vue méthodologique (les bains thermiques quantiques reposent actuellement sur des équations de Langevin, bien loin des thermostats sophistiqués comme Nosé-Hoover existant pour la dynamique moléculaire classique) que pour les applications (propriétés thermodynamiques de nanostructures).

BIBLIOGRAPHIE PERSONNELLE

- [M1] N. Combe and P. Jensen, *Changing thin-film growth by modulating the incident flux*, Phys. Rev. B **57**, 15553 (1998).
- [M2] P. Jensen, N. Combe, H. Larralde, J. L. Barrat, C. Misbah, and A. Pimpinelli, *Kinetics of shape equilibration for two dimensional islands*, Euro. Phys. J. B **11**, 497 (1999).
- [M3] L. J. Lewis, P. Jensen, N. Combe, and J. L. Barrat, *Diffusion of gold nano-clusters on graphite*, Phys. Rev. B **61**, 16084 (2000).
- [M4] N. Combe, P. Jensen, and A. Pimpinelli, *Changing Shapes in the Nanoworld*, Phys. Rev. Lett. **85**, 110 (2000).
- [M5] N. Combe and H. Larralde, *Low-temperature shape relaxation of two-dimensional islands by edge diffusion*, Phys. Rev. B **62**, 16074 (2000).
- [M6] N. Combe, P. Jensen, and J.-L. Barrat, *Stable unidimensional arrays of coherent strained islands*, Surface Science **490**, 351 (2001).
- [M7] Pablo Jensen and Nicolas Combe, *Understanding the growth of nanocluster films*, Comput. Mat. Science **24**, 78 (2002).
- [M8] N. Combe, T. J. H. Vlugt, P. R. ten Wolde, and D. Frenkel, *Dynamic pruned-enriched Rosenbluth method*, Mol. Phys. **101**, 1675 (2003).
- [M9] N. Combe and D. Frenkel, *Phase behavior of a lattice protein model*, J. Chem. Phys. **118**, 9015 (2003).
- [M10] J. R. Huntzinger, A. Mlayah, V. Paillard, A. Wellner, N. Combe, and C. Bonafos, *Electron-acoustic-phonon interaction and resonant Raman scattering in Ge quantum dots : Matrix and quantum confinement effects*, Phys Rev. B **74**, 115308 (2006).
- [M11] N. Combe and D. Frenkel, *Simple off-lattice model to study the folding and aggregation of peptides*, Molecular Physics, **105**, 375 (2007).
- [M12] N. Combe, J. R. Huntzinger, and A. Mlayah, *Vibrations of quantum dots and light scattering properties : Atomistic versus continuous models*, Phys. Rev. B **76**, 205425 (2007).
- [M13] P.-M. Chassaing, F. Demangeot, V. Paillard, A. Zwick, N. Combe, C. Pagès, M. L. Kahn, A. Maisonnat, and B. Chaudret, *Raman study of E_2 and surface*

- phonon in zinc oxide nanoparticles surrounded by organic molecules*, Applied Physics Letters **91**, 053108 (2007).
- [M14] P. M. Chassaing, F. Demangeot, V. Paillard, A. Zwick, N. Combe, C. Pagès, M. L. Kahn, A. Maisonnat, and B. Chaudret, *Surface optical Phonon in cylindrical ZnO nanoparticles : dielectric effect of outer medium*, Journal of physics : Conference Series **92**, 012165 (2007).
 - [M15] P.-M. Chassaing, F. Demangeot, V. Paillard, A. Zwick, N. Combe, C. Pagès, M. L. Kahn, A. Maisonnat, and B. Chaudret, *Surface optical phonons as a probe of organic ligands on ZnO nanoparticles : An investigation using a dielectric continuum model and Raman spectrometry*, Phys. Rev. B **77**, 153306 (2008).
 - [M16] N. Combe, J.R. Huntzinger, and J. Morillo, *Propagation d'ondes dans un milieu périodique et oscillateur paramétrique*, Bulletin de L'Union des Physiciens **908**, 133 (2008).
 - [M17] N. Combe, P.-M. Chassaing, and F. Demangeot, *Surface effects in zinc oxide nanoparticles*, Phys. Rev. B **79**, 045408 (2009).
 - [M18] N. Combe, J. R. Huntzinger, and J. Morillo, *Surface loving and surface avoiding modes*, Euro. Phys. J. B **68**, 47 (2009).
 - [M19] P.-M. Chassaing, F. Demangeot, N. Combe, L. Saint-Macary, M. L. Kahn, A. Maisonnat, and B. Chaudret, *Raman scattering by acoustic phonons in wurtzite ZnO prismatic nanoparticles*, Phys Rev. B **79**, 155314 (2009).
 - [M20] M. J. Casanove, N. Combe F. Houdelier and M. Hytch, *Ge-Si chemical contrast in spherical-aberration-corrected HRTEM images Visualising alloy fluctuations*, Europhys. Lett. **91**, 36001 (2010).
 - [M21] N. Combe and L. Saviot, *Acoustic modes in metallic nanoparticles : Atomistic versus elasticity modeling*, Phys. Rev. B **80**, 035411 (2009).
 - [M22] W. Lu, T. Rohel, N. Bertru, H. Folliot, C. Paranthoen, J. M. Jancu, A. Letoublon, A. Le Corre, C. Gatel, A. Ponchet, N. Combe, J. M. Ulloa and P. Koenraad, *Achievement of InSb Quantum Dots on InP(100) Substrates*, Jap. J. Appl. Phys. **49**, 060210 (2010).
 - [M23] C. Taillan, N. Combe, and J. Morillo, *Nanoscale Self-Organization Using Standing Surface Acoustic Waves*, Phys. Rev. Lett. **106**, 076102 (2011).
 - [M24] N. Combe, C. Taillan, and J. Morillo, *Unidimensional model of adatom diffusion on a substrate submitted to a standing acoustic wave. I. Derivation of the adatom motion equation*, Phys. Rev. B **85**, 155420 (2012).

- [M25] C. Taillan, N. Combe, and J. Morillo, *Unidimensional model of adatom diffusion on a substrate submitted to a standing acoustic wave. II. Solutions of the adatom motion equation*, Phys. Rev. B **85**, 155421 (2012).
- [M26] L. Saviot, N. Combe, and A. Mlayah, *Number of observable features in the acoustic Raman spectra of nanocrystals*, Phys. Rev. B **85**, 075405 (2012).
- [M27] M. Benoit, C. Langlois, N. Combe, H. Tang, and M. J. Casanove, *Structural and electronic properties of the Au(001)/Fe(001) interface from density functional theory calculations*, Phys. Rev. B **86**, 075460 (2012).
- [M28] N. Combe, *From the inverted pendulum to periodic interface modes*, Euro. Phys. J. B **86**, 25 (2013).
- [M29] A. Rajabzadeh, M. Legros, N. Combe, F. Mompiau, and D. Molodov, *Evidence of grain boundary dislocation step motion associated to shear-coupled grain boundary migration*, Phil. Mag. **93**, 1299 (2013).
- [M30] A. Rajabzadeh, F. Mompiau, M. Legros, and N. Combe, *Elementary Mechanisms of Shear-Coupled Grain Boundary Migration*, Phys. Rev. Lett. **110**, 265507 (2013).
- [M31] N. Combe, *Analyse vidéo et Mécanique du solide*, Bulletin de L'Union des Physiciens **957**, 925 (2013).
- [B1] P. Jensen, L. Bardotti, N. Combe, V. Dupuis, P. Mélinon, B. Prével, J. Tuillon-Combes and A. Perez *Growth and properties of nanostructured films prepared by cluster deposition*
dans *Nanoclusters and Nanocrystals*, un volume d'une série de livre intitulée *Advances in Nanophase Materials and Nanotechnology* (2002) 61.
- [B2] P. Jensen, L. Bardotti, N. Combe, V. Dupuis, P. Mélinon, B. Prével, J. Tuillon-Combes and A. Perez *Growth and properties of nanostructured films* in *Encyclopedia of Nanotechnology* (2003)
- [B3] J. Morillo, R. Besson, N. Combe, S. Dennler, G. Geneste, H. Tang,
Simulation à l'échelle atomique d'interfaces dans des systèmes de basse dimensionnalité
Editeur Ecole Polytechnique Palaiseau (2006)
- [B4] N. Combe, in *Vibration Properties of nanoparticles*, edited by O. Thomas, A. Ponchet, and S. Forest (Les presses des mines, Paris, 2011), pp. 283–299.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. P. Feynman, *Plenty of Room at the Bottom* (Caltech, Pasadena, California, 1959).
- [2] A. P. Lyubartsev, A. A. Martsinovski, S. V. Shevkunov, Vorontsov, and P. N. Velyaminov, *New approach to Monte Carlo calculation of the free energy : Method of expanded ensembles*, The Journal of Chemical Physics **96**, 1776 (1992).
- [3] E. Marinari and G. Parisi, *Simulated Tempering : A New Monte Carlo Scheme*, Europhysics Letters **19**, 451 (1992).
- [4] Q. Yan and J. J. de Pablo, *Hyper-parallel tempering Monte Carlo : Application to the Lennard-Jones fluid and the restricted primitive model*, The Journal of Chemical Physics **111**, 9509 (1999).
- [5] P. Grassberger, *Pruned-enriched Rosenbluth method : Simulations of θ polymers of chain length up to 1 000 000*, Phys. Rev. E **56**, 3682 (1997).
- [6] E.N. Da C. Andrade and D. H. Smith, *The method of formation of sand figures on a vibrating plate*, Proceedings of the Physical Society **43**, 405 (1931).
- [7] A. Pimpinelli and J. Villain, *Physics of Crystal Growth* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
- [8] M. F. Pascual-Winter, A. Fainstein, B. Jusserand, B. Perrin, and A. Lemaître, *Spectral responses of phonon optical generation and detection in superlattices*, Phys. Rev. B **85**, 235443 (2012).
- [9] T. Kruczek, K. A. Fedorova, G. S. Sokolovskii, R. Teissier, A. N. Baranov, and E. U. Rafailov, *InAs/AlSb widely tunable external cavity quantum cascade laser around $3.2\mu\text{m}$* , Applied Physics Letters **102**, 011124 (2013).
- [10] P. Jensen, A. -L. Barabási, H. Larralde, S. Havlin, and H. E. Stanley, *Deposition, diffusion, and aggregation of atoms on surfaces : A model for nanostructure growth*, Phys. Rev. B **50**, 15316 (1994).
- [11] P. Jensen, *Growth of nanostructures by cluster deposition : experiments and simple models*, Rev. Mod. Phys. **71**, 1695 (1999).
- [12] G. Wulff, *Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung von Kristallflächen*, Z. Kristallogr. **34**, 449 (1901).

- [13] J.J. M?tois and J.C. Heyraud, *Mechanisms of morphological change during the establishment of the equilibrium shape; Lead on graphite*, Journal of Crystal Growth **57**, 487 (1982).
- [14] P. Nozières, in *Solids far from equilibrium*, edited by C. Godrèche (Cambridge University Press, Cambridge, 1992), p. 1.
- [15] C. R. Stoldt, A. M. Cadilhe, C. J. Jenks, J.-M. Wen, J. W. Evans, and P. A. Thiel, *Evolution of Far-From-Equilibrium Nanostructures Formed by Cluster-Step and Cluster-Cluster Coalescence in Metal Films*, Phys. Rev. Lett. **81**, 2950 (1998).
- [16] C. Herring, *Some Theorems on the free energies of crystal surfaces*, Phys. Rev. **82**, 87 (1951).
- [17] W. W. Mullins, *Theory of Thermal Grooving*, J. Appl. Phys. **28**, 333 (1957).
- [18] W. W. Mullins, *Flattening of a Nearly Plane Solid Surface due to Capillarity*, J. Appl. Phys. **30**, 77 (1959).
- [19] F. A. Nichols and W. W. Mullins, *Morphological Changes of a Surface of Revolution due to Capillarity-Induced Surface Diffusion*, J. Appl. Phys. **36**, 1826 (1965).
- [20] F. A. Nichols, *Coalescence of Two Spheres by Surface Diffusion*, J. Appl. Phys. **37**, 2805 (1966).
- [21] A. W. Searcy and J. W. Bullard, *Thermodynamics and Kinetics of Surface Area Changes of Faceted Particles*, Journal of the American Ceramic Society **77**, 2314 (1994).
- [22] J. Villain, *Potentiel chimique sur une surface cristalline en dessous de sa transition rugueuse*, C. R. Acad. Sci. Paris **309 II**, 517 (1989).
- [23] F. Langon and J. Villain, in *Kinetics of ordering and growth at surfaces*, edited by M. G. Lagally (Plenum Press, New York, 1990), p. 369.
- [24] H. Spohn, *Surface dynamics below the roughening temperature*, J. Phys. I (France) **3**, 69 (1993).
- [25] L. Landau and E. Lifchitz, in *Physique Statitique*, 2nd ed. (Mir, Moscou, 1984), Chap. 162.
- [26] D. N. McCarthy and S. A. Brown, *Evolution of neck radius and relaxation of coalescing nanoparticles*, Phys. Rev. B **80**, 064107 (2009).
- [27] O. Pierre-Louis, A. Chame, and Y. Saito, *Dewetting of Ultrathin Solid Films*, Phys. Rev. Lett. **103**, 195501 (2009).

- [28] J. L. Iguain and L. J. Lewis, *Relaxation kinetics in two-dimensional structures*, Phys. Rev. B **68**, 195407 (2003).
- [29] D. C. Schlößer, K. Morgenstern, L. K. Verheij, G. Rosenfeld, F. Besenbacher, and G. Comsa, *Kinetics of island diffusion on Cu(111) and Ag(111) studied with variable-temperature STM*, Surf. Sci. **465**, 19 (2000), and references therein.
- [30] M. Eßer, K. Morgenstern, G. Rosenfeld, and G. Comsa, *Dynamics of vacancy island coalescence on Ag(111)*, Surf. Sci. **402-404**, 341 (1998).
- [31] Da-Jiang Liu and J. W. Evans, *Sintering of two-dimensional nanoclusters in metal(100) homoepitaxial systems : Deviations from predictions of Mullins continuum theory*, Phys. Rev. B **66**, 165407 (2002).
- [32] A. Zangwill, *Physics at surface* (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).
- [33] F. M. Ross, J. Tersoff, and R. M. Tromp, *Coarsening of Self-Assembled Ge Quantum Dots on Si(001)*, Phys. Rev. Lett. **80**, 984 (1998).
- [34] H. Brune, M. Giovannini, K. Bromann, and K. Kern, *Self-organized growth of nanostructure arrays on strain-relief patterns*, Nature **394**, 451 (1998).
- [35] F. Leroy, G. Renaud, A. Letoublon, R. Lazzari, C. Mottet, and J. Goniakowski, *Self-Organized Growth of Nanoparticles on a Surface Patterned by a Buried Dislocation Network*, Phys. Rev. Lett. **95**, 185501 (2005).
- [36] P. Torelli, E. A. Soares, G. Renaud, L. Gragnaniello, S. Valeri, X. X. Guo, and P. Luches, *Self-organized growth of Ni nanoparticles on a cobalt-oxide thin film induced by a buried misfit dislocation network*, Phys. Rev. B **77**, 081409 (2008).
- [37] G. Jin, J. L. Liu, S. G. Thomas, Y. H. Luo, K. L. Wang, and Bich-Yen Nguyen, *Controlled arrangement of self-organized Ge islands on patterned Si (001) substrates*, Appl. Phys. Lett. **75**, 2752 (1999).
- [38] G. Jin, J. L. Liu, and K. L. Wang, *Regimented placement of self-assembled Ge dots on selectively grown Si mesas*, Applied Physics Letters **76**, 3591 (2000).
- [39] Z. Zhong and G. Bauer, *Site-controlled and size-homogeneous Ge islands on prepatterned Si (001) substrates*, Appl. Phys. Lett. **84**, 1922 (2004).
- [40] G. Katsaros, J. Tersoff, M. Stoffel, A. Rastelli, P. Acosta-Diaz, G. S. Kar, G. Costantini, O. G. Schmidt, and K. Kern, *Positioning of Strained Islands by Interaction with Surface Nanogrooves*, Phys. Rev. Lett. **101**, 096103 (2008).
- [41] A. Turala, P. Regreny, P. Rojo-Romeo, and M. Gendry, *Localized growth of InAs quantum dots on nanopatterned InP(001) substrates*, Appl. Phys. Lett. **94**, 051109 (2009).

- [42] J. P. Gordon and A. Ashkin, *Motion of atoms in a radiation trap*, Phys. Rev. A **21**, 1606 (1980).
- [43] J. Dalibard and C. Cohen-Tannoudji, *Dressed-atom approach to atomic motion in laser light : the dipole force revisited*, J. Opt. Soc. Am. B **2**, 1707 (1985).
- [44] R. Gupta, J. J. McClelland, Z. J. Jabbour, and R. J. Celotta, *Nanofabrication of a two-dimensional array using laser-focused atomic deposition*, Applied Physics Letters **67**, 1378 (1995).
- [45] E. Jurdik, G. Myszkiewicz, J. Hohlfeld, A. Tsukamoto, A. J. Toonen, A. F. van Etteger, J. Gerritsen, J. Hermesen, S. Goldbach-Aschemann, W. L. Meerts, H. van Kempen, and Th. Rasing, *Quasiperiodic structures via atom-optical nanofabrication*, Phys. Rev. B **69**, 201102 (2004).
- [46] K. Aissou, *Etude de l'auto-organisation de films minces de copolymères diblocs en vue d'applications pour la microélectronique*, Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier Grenoble 1, 2007.
- [47] J. Tersoff and R. M. Tromp, *Shape transition in growth of strained islands : Spontaneous formation of quantum wires*, Phys. Rev. Lett. **70**, 2782 (1993).
- [48] C. Priester and M. Lannoo, *Origin of Self-Assembled Quantum Dots in Highly Mismatched Heteroepitaxy*, Phys. Rev. Lett. **75**, 93 (1995).
- [49] J.-N. Aqua, I. Berbezier, L. Favre, T. Frisch, and A. Ronda, *Growth and self-organization of SiGe nanostructures*, Physics Reports **522**, 59 (2013).
- [50] P. Müller and R. Kern, *Some aspects of coherent epitaxial deposits*, Microsc. Microanal. Microstruct. **8**, 229 (1997).
- [51] P. G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes* (Belin, Paris, 2005).
- [52] R. Kern and P. Müller, *Elastic relaxation of coherent epitaxial deposits*, Surf. Sci. **392**, 103 (1997).
- [53] P. Müller and R. Kern, *Equilibrium shape of epitaxially strained crystals : Volmer Weber case*, J. Crystal Growth **193**, 257 (1998).
- [54] C. Ratsch and A. Zangwill, *Equilibrium theory of the Stranski-Krastanov epitaxial morphology*, Surface Science **293**, 123 (1993).
- [55] J. Tersoff and F. K. Legoues, *Competing relaxation mechanisms in strained layers*, Phys. Rev. Lett. **72**, 3570 (1994).
- [56] M. Faraday, *On a Peculiar Class of Acoustical Figures; and on Certain Forms Assumed by Groups of Particles upon Vibrating Elastic Surfaces*, Phil. Trans. R. Soc. London **121**, 299 (1831).

- [57] C. D. Wood, S. D. Evans, J. E. Cunningham, R. O’Rorke, C. Wälti, and A. G. Davies, *Alignment of particles in microfluidic systems using standing surface acoustic waves*, Applied Physics Letters **92**, 044104 (2008).
- [58] J. Shi, D. Ahmed, X. Mao, S.-C Steven Lin, A. Lawita, and T. J. Huang, *Acoustic tweezers : patterning cells and microparticles using standing surface acoustic waves (SSAW)*, Lab. Chip **9**, 2890 (2009).
- [59] C. D. Wood, J. E. Cunningham, R. O’Rorke, C. Wälti, E. H. Linfield, A. G. Davies, and S. D. Evans, *Formation and manipulation of two-dimensional arrays of micron-scale particles in microfluidic systems by surface acoustic waves*, Applied Physics Letters **94**, 054101 (2009).
- [60] Y. Chen, X. Ding, S.C. Steven Lin, S. Yang, P.-H. Huang, N. Nama, Y. Zhao, A. A. Nawaz, F. Guo, W. Wang, Y. Gu, T. E. Mallouk, and T. J. Huang, *Tunable Nanowire Patterning Using Standing Surface Acoustic Waves*, ACS Nano **7**, 3306 (2013).
- [61] R. Zwanzig, *Nonequilibrium statistical mechanics* (Oxford University Press, New York, 2001).
- [62] E. Cortés, B. J. West, and K. K. Lindenberg, *On the generalized Langevin equation : Classical and quantum mechanical*, J. Chem. Phys. **82**, 2708 (1985).
- [63] D. Forster, *Hydrodynamic fluctuations, broken symmetry, and correlation functions* (Perseus Books, United States, 1990).
- [64] N. Pottier, *Physique statistique hors d’équilibre* (EDP/CNRS edition, Les Ulis, 2007).
- [65] L. Landau and E. Lifchitz, *Elasticity Theory*, 2nd ed. (Mir, Moscow, 1967).
- [66] D. Royer and E. Dieulesaint, *Rayleigh wave velocity and displacement in orthorhombic, tetragonal, hexagonal, and cubic crystals*, J. Acoust. Soc. of Am. **76**, 1438 (1984).
- [67] C. Taillan, N. Combe, and J. Morillo, *To control the adatom diffusion using Standing Surface Acoustic Waves*, In preparation (2014).
- [68] C. Taillan, *Structuration Dynamique du substrat lors de la croissance epitaxiale*, Ph.D. thesis, Université de Toulouse, France, 2012.
- [69] M. Takahashi, A. Fujita, T. Shimatsu, T. Wakiyama, J. Yamada, and T. Shiba, *New thin film fabrication technique using a substrate excited by SAW*, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS **26**, 1453 (1990).
- [70] M. Takahashi, A. Fujita, T. Shimatsu1, T. Wakiyama1, J. Yamada, and T. Shiba, *Fabrication and Magnetic Properties of Thin Films Sputtered on*

- the Substrate Excited by SAW*, Journal of the Magnetism Society of Japan **14**, 323 (1990).
- [71] M. Takahashi, S. Sakakibara, M. Tsunoda, H. Shoji, and T. Wakiyama, *Surface topology of metallic films fabricated onto substrates excited by surface acoustic waves*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **126**, 62 (1993).
 - [72] M. Takahashi, H. Shoji, and M. Tsunoda, *Recent new experiments in magnetic thin film fabrication : Plasma nitriding and SAW exciting substrate*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **134**, 403 (1994).
 - [73] R. Tucoulou, M. Brunel, D. V. Roshchupkin, I. A. Schelokov, J. Colin, and J. Grilhé, *Electromigration in Al Thin Films Induced by Surface Acoustic Waves : Application to Imaging*, IEEE Trans. Ultrasonics Ferro. and Freq. control, **46**, 856 (1999).
 - [74] M. A. Grinfeld, *Instability of the interface between a nonhydrostatically stressed elastic body and a melt*, Dokl. Acad. Nauk SSSR **290**, 1358 (1986), [Sov. Phys. Dokl. **31**, 831 (1986)].
 - [75] Y. Takagaki, P. V. Santos, E. Wiebicke, O. Brandt, H.-P. Schönherr, and K. H. Ploog, *Superhigh-frequency surface-acoustic-wave transducers using AlN layers grown on SiC substrates*, Applied Physics Letters **81**, 2538 (2002).
 - [76] Y. Takagaki, T. Hesjedal, O. Brandt, and K. H. Ploog, *Surface-acoustic-wave transducers for the extremely-high-frequency range using AlN/SiC(0001)*, Semiconductor Science and Technology **19**, 256 (2004).
 - [77] M. E. Siemens, Q. Li, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, R. Yang, E.H. Anderson, and K. A. Nelson, *High-frequency surface acoustic wave propagation in nanostructures characterized by coherent extreme ultraviolet beams*, Appl. Phys. Lett. **94**, 093103 (2009).
 - [78] Q. Li, K. Hoogeboom-Pot, D. Nardi, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, M. E. Siemens, E. H. Anderson, O. Hellwig, E. Dobisz, B. Gurney, R. Yang, and K. A. Nelson, *Generation and control of ultrashort-wavelength two-dimensional surface acoustic waves at nanoscale interfaces*, Phys. Rev. B **85**, 195431 (2012).
 - [79] R. Tucoulou, F. de Bergevin, O. Mathon, and D. Roshchupkin, *X-ray Bragg diffraction of LiNbO₃ crystals excited by surface acoustic waves*, Phys. Rev. B **64**, 134108 (2001).
 - [80] E. Duval, *Far-infrared and Raman vibrational transitions of a solid sphere : selection rules*, Phys. Rev. B **46**, 5795 (1992).
 - [81] F. H. Stillinger and T. A. Weber, *Computer simulation of local order in condensed phases of silicon*, Phys. Rev. B **31**, 5262 (1985).

- [82] F. H. Stillinger and T. A. Weber, *Erratum : Computer simulation of local order in condensed phases of silicon [Phys. Rev. B 31, 5262 (1985)]*, Phys. Rev. B **33**, 1451 (1986).
- [83] G. Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*, 1st ed. (John Wiley and Sons, Chichester, 1991).
- [84] P. Harrison, *Quantum wells, Wires and dots*, 2nd ed. (John Wiley and Sons, Chichester, 2006).
- [85] G. E. Pikus and G. L. Bir, *Effect of deformation on the hole energy spectrum of germanium and silicon*, Sov. Phys. Solid State **1**, 1502 (1960).
- [86] M. Monge, M. L. Kahn, A. Maisonnat, and B. Chaudret, *Room-Temperature Organometallic Synthesis of Soluble and Crystalline ZnO Nanoparticles of Controlled Size and Shape*, Angewandte Chemie International Edition **42**, 5321 (2003).
- [87] M. L. Kahn, M. Monge, V. Collière, F. Senocq, A. Maisonnat, and B. Chaudret, *Size- and Shape-Control of Crystalline Zinc Oxide Nanoparticles : A New Organometallic Synthetic Method*, Advanced Functional Materials **15**, 458 (2005).
- [88] R. Loudon, *The Raman effect in crystals*, Adv. Phys. **13**, 423 (1964).
- [89] P. Yu and Cardona, *Fundamentals of semiconductors* (Springer, Berlin, 1996).
- [90] J. .W Gibbs, in *Scientific papers* (Longman, London, 1906), Vol. 1, pp. 184–218.
- [91] S. Andrieu and P. Müller, *Les surfaces solides : Concept et méthodes* (EPD Sciences/CNRS Edition, Les Ulis, 2005).
- [92] P.-J. Wu, Y. P. Stetsko, K.-D. Tsuei, R. Dronyak, and K. S. Liang, *Size dependence of tetrahedral bond lengths in CdSe nanocrystals*, Appl. Phys. Lett. **90**, 161911 (2007).
- [93] R. Meyer, S. Prakash, and P. Entel, *Capillary pressure and phonons in Ag, Au, Cu and Ni Nanoparticles*, Phase Transitions **75**, 51 (2002).
- [94] E. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Lieber, *Nanobeam Mechanics : Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes*, Science **277**, 1971 (1997).
- [95] S. Cuenot, C. Frétiigny, S. Demoustier-Champagne, and B. Nysten, *Surface tension effect on the mechanical properties of nanomaterials measured by atomic force microscopy*, Phys. Rev. B **69**, 165410 (2004).
- [96] G. Y. Jing, H. L. Duan, X. M. Sun, Z. S. Zhang, J. Xu, Y. D. Li, J. X. Wang, and D. P. Yu, *Surface effects on elastic properties of silver nanowires : Contact atomic-force microscopy*, Phys. Rev. B **73**, 235409 (2006).

- [97] X. D. Bai, P. X. Gao, Z. L. Wang, and E. G. Wang, *Dual-mode mechanical resonance of individual ZnO nanobelts*, Applied Physics Letters **82**, 4806 (2003).
- [98] A. Husain, J. Hone, Henk W. Ch. Postma, X. M. H. Huang, T. Drake, M. Barbic, A. Scherer, and M. L. Roukes, *Nanowire-based very-high-frequency electromechanical resonator*, Appl. Phys. Lett. **83**, 1240 (2003).
- [99] C. Q. Chen, Y. Shi, Y. S. Zhang, J. Zhu, and Y. J. Yan, *Size Dependence of Young's Modulus in ZnO Nanowires*, Phys. Rev. Lett. **96**, 075505 (2006).
- [100] C.-Y. Nam, P. Jaroenapibal, D. Tham, D. E. Luzzi, S. Evoy, and J. E. Fischer, *Diameter-Dependent Electromechanical Properties of GaN Nanowires*, Nano Lett. **6**, 153 (2006).
- [101] S. Perisanu, V. Gouttenoire, P. Vincent, A. Ayari, M. Choueib, M. Bechelany, D. Cornu, and S. T. Purcell, *Mechanical properties of SiC nanowires determined by scanning electron and field emission microscopies*, Phys. Rev. B **77**, 165434 (2008).
- [102] B. Palpant, H. Portales, L. Saviot, J. Lermé, B. Prével, M. Pellarin, E. Duval, A. Perez, and M. Broyer, *Quadrupolar vibrational mode of silver clusters from plasmon-assisted Raman scattering*, Phys. Rev. B **60**, 17107 (1999).
- [103] N. Del Fatti, C. Voisin, F. Chevy, F. Vallée, and C. Flytzanis, *Coherent acoustic mode oscillation and damping in silver nanoparticles*, J. Chem. Phys. **110**, 11484 (1999).
- [104] M. Ikezawa, T. Okuno, Y. Masumoto, and A. A. Lipovskii, *Complementary detection of confined acoustic phonons in quantum dots by coherent phonon measurement and Raman scattering*, Phys. Rev. B **64**, 201315 (2001).
- [105] H. Portales, N. Goubet, L. Saviot, S. Adichtchev, D. B. Murray, A. Mermet, E. Duval, and M.-P. Pileni, *Probing atomic ordering and multiple twinning in metal nanocrystals through their vibrations*, PNAS **105**, 14784 (2008).
- [106] V. Juvé, A. Crut, P. Maioli, M. Pellarin, M. Broyer, N. Del Fatti, and F. Vallé, *Probing Elasticity at the Nanoscale : Terahertz Acoustic Vibration of Small Metal Nanoparticles*, Nanoletters **10**, 1853 (2010).
- [107] H. Petrova, J. Perez-Juste, Z. Zhang, J. Zhang, T. Kosel, and G. V. Hartland, *Crystal structure dependence of the elastic constants of gold nanorods*, J. Mater. Chem. **16**, 3957 (2006).
- [108] H. S. Park, W. Cai, H. D. Espinosa, and H. Huang., *Mechanics of Crystalline Nanowires*, MRS Bulletin **34**, 178 (2009).
- [109] G.V. Lewis and C.R.A. Catlow, *Potential model for ionic oxides*, J. Phys. C : Solid State Phys. **18**, 1149 (1985).

- [110] R. D. Mindlin, *Micro ?structure in linear elasticity.*, Arch. Rat. Mech. Anal. **16**, 51 (1964).
- [111] R. D. Mindlin, *Second gradient of strain and surface ?tension in linear elasticity*, Int. J. Solids Structures **1**, 417 (1965).
- [112] R. D. Mindlin and N. N. Eshel, *On first strain gradient theories in linear elasticity.*, Int. J. Solids Structures **4**, 109 (1968).
- [113] A. E. Love, *Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity*, fourth ed. (Dover Publications, New York, 1944).
- [114] P. Zijlstra, A. L. Tchegbotareva, J. W. M. Chon, M. Gu, and M. Orrit, *Acoustic Oscillations and Elastic Moduli of Single Gold Nanorods*, Nano Letters **8**, 3493 (2008).
- [115] A. L. Tchegbotareva, P. V. Ruijgrok, P. Zijlstra, and M. Orrit, *Probing the acoustic vibrations of single metal nanoparticles by ultrashort laser pulses*, Laser and Photon Rev. **4**, 581 (2010).
- [116] J. Burgin, P. Langot, A. Arbouet, J. Margueritat, J. Gonzalo, C. N. Afonso, F. Vallée, A. Mlayah, M. D. Rossell, and G. Van Tendeloo, *Acoustic Vibration Modes and Electron-Lattice Coupling in Self-Assembled Silver Nanocolumns*, Nano Letters **8**, 1296 (2008).
- [117] V. Laneuville, F. Demangeot, R. Péchou, P. Salles, A. Ponchet, G. Jacopin, L. Rigutti, A. de Luna Bugallo, M. Tchernycheva, F. H. Julien, K. March, L. F. Zagonel, and R. Songmuang, *Double strain state in a single GaN/AlN nanowire : Probing the core-shell effect by ultraviolet resonant Raman scattering*, Phys. Rev. B **83**, 115417 (2011).
- [118] R. Marty, A. Arbouet, C. Girard, A. Mlayah, V. Paillard, V. K. Lin, S. L. Teo, and S. Tripathy, *Damping of the Acoustic Vibrations of Individual Gold Nanoparticles*, Nanoletters **11**, 3301 (2011).
- [119] C. Kittel, *Quantum theory of solids* (John Wiley and Sons, New York, 1963).
- [120] R. E. Camley, B. Djafari-Rouhani, L. Dobrzynski, and A. A. Maradudin, *Transverse elastic waves in periodically layered infinite and semi-infinite media*, Phys. Rev. B **27**, 7318 (1983).
- [121] E. H. El-Boudouti, B. Djafari-Rouhani, E. M. Khourdifi, and L. Dobrzynski, *Surface and interface elastic waves in superlattices : Transverse localized and resonant modes*, Phys. Rev. B **48**, 10987 (1993).
- [122] E.H. El-Boudouti, B. Djafari-Rouhani, A. Akjouj, and L. Dobrzynski, *Acoustic waves in solid and fluid layered materials*, Surface Science Reports **64**, 471 (2009).

- [123] E. Istrate and E. H. Sargent, *Photonic crystal heterostructures and interfaces*, Rev. Mod. Phys. **78**, 455 (2006).
- [124] N.W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976).
- [125] M. Steslicka, R. Kucharczyk, A. Akjouj, B. Djafari-Rouhani, and L. Dobrzynskian and S. G. Davison, *Localised electronic states in semiconductor superlattices*, Surf. Science Reports **47**, 92 (2002).
- [126] R. Martínez-Sala, J. Sancho, J. V. Sánchez, V. Gómez, J. Llinares, and F. Mesguier, *Sound attenuation by sculpture*, Nature **378**, 241 (1995).
- [127] M. Trigo, T. A. Eckhause, M. Reason, R. S. Goldman, and R. Merlin, *Observation of Surface-Avoiding Waves : A New Class of Extended States in Periodic Media*, Phys. Rev. Lett. **97**, 124301 (2006).
- [128] C. Viterbo, *Systèmes Dynamiques, équations différentielles et Géométrie différentielle* (Cours Ecole Polytechnique, Palaiseau, 2007).
- [129] E. Mathieu, *Mémoire sur Le Mouvement Vibratoire d'une Membrane de forme Elliptique*, Journal des Mathématiques Pures et Appliquées 2e série **13**, 137 (1868).
- [130] C. Cohen-Tannoudji, *Ions piégés, refroidissement radiatif et applications* (Cours collège de France, Paris, 1985-1986).
- [131] L. Landau and E. Lifchitz, *Mechanics*, 3rd ed. (Mir, Moscow, 1969).
- [132] P. Manneville, *Instabilités, chaos et turbulence* (Ecole Polytechnique, Paris, 2004).
- [133] A. V. Kavokin, I. A. Shelykh, and G. Malpuech, *Lossless interface modes at the boundary between two periodic dielectric structures*, Phys. Rev. B **72**, 233102 (2005).
- [134] T. Goto, A. V. Dorofeenko, A. M. Merzlikin, A. V. Baryshev, A. P. Vinogradov, M. Inoue, A. A. Lisyansky, and A. B. Granovsky, *Optical Tamm States in One-Dimensional Magnetophotonic Structures*, Phys. Rev. Lett. **101**, 113902 (2008).
- [135] T. Goto, A. V. Baryshev, M. Inoue, A. V. Dorofeenko, A. M. Merzlikin, A. P. Vinogradov, A. A. Lisyansky, and A. B. Granovsky, *Tailoring surfaces of one-dimensional magnetophotonic crystals : Optical Tamm state and Faraday rotation*, Phys. Rev. B **79**, 125103 (2009).
- [136] J. Friedel, *Les dislocations* (Gauthier-Villars, Paris, 1956).
- [137] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide* (Dunod, Paris, 1958).

- [138] D. Caillard and J.L. Martin, *Thermally Activated Mechanisms in Crystal Plasticity* (Pergamon Press, Oxford, 2003).
- [139] J .P Hirth and J. Lothe, *Theory of dislocations* (Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1992).
- [140] L. Pizzagalli, A. Pedersen, A. Arnaldsson, H. Jónsson, and P. Beauchamp, *Theoretical study of kinks on screw dislocation in silicon*, Phys. Rev. B **77**, 064106 (2008).
- [141] L. Proville, D. Rodney, and M. C. Marinica, *Quantum effect on thermally activated glide of dislocations*, Nature Materials **11**, 845 (2012).
- [142] E.O. Hall, *The Deformation and Ageing of Mild Steel : III Discussion of Results*, Proc. Phys. Soc. B **64**, 747 (1951).
- [143] N. J. Petch, *The cleavage strength of polycrystals.*, J. Iron Steel Inst. **174**, 25 (1953).
- [144] T.G. Nieh and J. Wadsworth, *Hall-petch relation in nanocrystalline solids*, Scripta Metallurgica et Materialia **25**, 955 (1991).
- [145] C. S. Pande, R. A. Masumura, and R. W. Armstrong, *Pile-up based hall-petch relation for nanoscale materials*, Nanostructured Materials **2**, 323 (1993).
- [146] A.H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, and H. Gleiter, *On the validity of the hall-petch relationship in nanocrystalline materials*, Scripta Metallurgica **23**, 1679 (1989).
- [147] G.W. Nieman, J.R. Weertman, and R.W. Siegel, *Microhardness of nanocrystalline palladium and copper produced by inert-gas condensation*, Scripta Metallurgica **23**, 2013 (1989).
- [148] C.A. Schuh, T.G. Nieh, and T. Yamasaki, *Hall-Petch breakdown manifested in abrasive wear resistance of nanocrystalline nickel*, Scripta Materialia **46**, 735 (2002).
- [149] S. Li, L. Sun, and Z. Wang, in *Strength of Materials*, edited by H. Oikawa, K. Maruyama, S. Takeuchi, , and M. Yamaguchi (Japan Institute of Metals, Sendai, 1994), pp. 873–876.
- [150] D. Molodov and Y. Mishin, in *Microstructural Design of Advanced Engineering Materials*, edited by Dmitri A. Molodov (Wiley-VCH, Weinheim, 2013), pp. 201–233.
- [151] J. W. Christian, *Deformation twinning*, Progress in Materials Science **39**, 1 (1995).

- [152] H. Van Swygenhoven and P. M. Derlet, *Grain-boundary sliding in nanocrystalline fcc metals*, Phys. Rev. B **64**, 224105 (2001).
- [153] D.S. Gianola, S. Van Petegem, M. Legros, S. Brandstetter, H. Van Swygenhoven, and K.J. Hemker, *Stress-assisted discontinuous grain growth and its effect on the deformation behavior of nanocrystalline aluminum thin films*, Acta Materialia **54**, 2253 (2006).
- [154] M. Legros, D.S. Gianola, and K.J. Hemke, *In situ TEM observations of fast grain-boundary motion in stressed nanocrystalline aluminum films*, Acta Mat. **56**, 3380 (2008).
- [155] J. W. Cahn, Y. Mishin, and A. Suzuki, *Coupling grain boundary motion to shear deformation*, Acta Mat. **54**, 4953 (2006).
- [156] M. Velasco, H. Van Swygenhoven, and C. Brandl, *Coupled grain boundary motion in a nanocrystalline grain boundary network*, Script. Mat. **65**, 151 (2011).
- [157] J. Schäfer and K. Albe, *Competing deformation mechanisms in nanocrystalline metals and alloys : Coupled motion versus grain boundary sliding*, Acta Materialia **60**, 6076 (2012).
- [158] F. Momprou, D. Caillard, and M. Legros, *Grain boundary shear migration coupling I. In situ TEM straining experiments in Al polycrystals*, Acta Mat. **57**, 2198 (2009).
- [159] T. J. Rupert, D. S. Gianola, Y. Gan, and K. J. Hemker, *Experimental Observations of Stress-Driven Grain Boundary Migration*, Science **326**, 1686 (2009).
- [160] T. Gorkaya, D. A. Molodov, and Günter Gottstein, *Stress-driven migration of symmetrical $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ tilt grain boundaries in Al bicrystals*, Acta mat. **57**, 5396 (2009).
- [161] C.H. Li, E.H. Edwards, J. Washburn, and E.R. Parker, *Stress-induced movement of crystal boundaries*, Acta Metall. **1**, 223 (1953).
- [162] J. Christian, *The theory of transformation in Metals and Alloys* (Pergammon Press, Oxford, 2002).
- [163] S.E Babcock and R.W Balluffi, *Grain boundary kinetics ?II. In situ observations of the role of grain boundary dislocations in high-angle boundary migration*, Acta Metal. **37**, 2367 (1989).
- [164] W. T. Read and W. Shockley, *Dislocation Models of Crystal Grain Boundaries*, Phys. Rev. **78**, 275 (1950).
- [165] J. W. Cahn and J. E. Taylor, *A unified approach to motion of grain boundaries, relative tangential translation along grain boundaries, and grain rotation*, Acta Materialia **52**, 4887 (2004).

- [166] C. M. F. Rae and D. A. Smith, *On the mechanisms of grain boundary migration*, Phil. Mag. A **41**, 477 (1980).
- [167] M. Guilloppe and J. P. Poirier, *A model for stress-induced migration of tilt grain boundaries in crystals of NaCl structure*, Acta Metall. **28**, 163 (1980).
- [168] D. Caillard, F. Momprou, and M. Legros, *Grain-boundary shear migration coupling. II. Geometrical model for general boundaries*, Acta Mat. **57**, 2390 (2009).
- [169] F. Momprou, M. Legros, and D. Caillard, *SMIG model : A new geometrical model to quantify grain boundary-based plasticity*, Acta Materialia **58**, 3676 (2010).
- [170] R. C. Pond and S. Celotto, *Special interfaces : Military transformations.*, Int. Mat. Revs. **48**, 225 (2003).
- [171] D. A. Molodov, T. Gorkaya, and G. Gottstein, *Migration of the $\Sigma 7$ tilt grain boundary in Al under an applied external stress*, Scripta Materialia **65**, 990 (2011).
- [172] D. A. Molodov, T. Gorkaya, and G. Gottstein, *Dynamics of grain boundaries under applied mechanical stress*, Journal Mater Sci. **46**, 4318 (2011).
- [173] V. A. Ivanov and Y. Mishin, *Dynamics of grain boundary motion coupled to shear deformation : An analytical model and its verification by molecular dynamics*, Phys. Rev. B **78**, 064106 (2008).
- [174] L. Wan and S. Wang, *Shear response of the $\Sigma 9$?110? 221 symmetric tilt grain boundary in fcc metals studied by atomistic simulation methods*, Phys. Rev. B **82**, 214112 (2010).
- [175] H.A. Khater, A. Serra, R.C. Pond, and J.P. Hirth, *The disconnection mechanism of coupled migration and shear at grain boundaries*, Acta Mat. **60**, 2007 (2012).
- [176] J.P. Hirth and R.C. Pond, *Steps, dislocations and disconnections as interface defects relating to structure and phase transformations*, Acta Mat. **44**, 4749 (1996).
- [177] H. Jonsson, G. Mills, and K. W. Jacobsen, in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, edited by G. Ciccotti B. J. Berne and D. F. Coker (World Scientific, Lerici, 1998), p. 385.
- [178] G. Henkelman, G. Jóhannesson, and H. Jónsson, in *Progress on Theoretical Chemistry and Physics*, edited by S. D. Schwartz (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000).

- [179] Y. Mishin, A. Suzuki, B. P. Uberuaga, and A. F. Voter, *Stick-slip behavior of grain boundaries studied by accelerated molecular dynamics*, Phys. Rev. B **75**, 224101 (2007).
- [180] A. Moosavi, M. Rauscher, and S. Dietrich, *Motion of Nanodroplets near Edges and Wedges*, Phys. Rev. Lett. **97**, 236101 (2006).
- [181] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (Waveland Press, Inc, Long Grove, 1965).
- [182] L. Reichl, *A Modern course in statistical physics*, 2nd ed. (Wiley-VCH, Weinheim, 2004).
- [183] B. Carmeli and A. Nitzan, *Non-Markovian theory of activated rate processes. V. External periodic forces in the low-friction limit*, Phys. Rev. A **32**, 2439 (1985).
- [184] Peter Jung, *Periodically driven stochastic systems*, Physics Reports **234**, 175 (1993).
- [185] P. Hänggi, P. Talkner, and M. Borkovec, *Reaction-rate theory : fifty years after Kramers*, Rev. Mod. Phys. **62**, 251 (1990).
- [186] L. Gammaitoni, P. Hänggi, P. Jung, and F. Marchesoni, *Stochastic resonance*, Rev. Mod. Phys. **70**, 223 (1998).
- [187] J. W. Cahn, Y. Mishin, and A. Suzuki, *Coupling grain boundary motion to shear deformation*, Acta Materialia **54**, 4953 (2006).
- [188] M. Jin, A.M. Minor, E.A. Stach, and J.W. Morris, *Direct observation of deformation-induced grain growth during the nanoindentation of ultrafine-grained Al at room temperature*, Acta Mat. **52**, 5381 (2004).
- [189] Z.-H. Jin, P. Gumbsch, E. Ma, K. Albe, K. Lu, H. Hahn, and H. Gleiter, *The interaction mechanism of screw dislocations with coherent twin boundaries in different face-centred cubic metals*, Scripta Materialia **54**, 1163 (2006).
- [190] M. Chassagne, M. Legros, and D. Rodney, *Atomic-scale simulation of screw dislocation/coherent twin boundary interaction in Al, Au, Cu and Ni*, Acta Mat. **59**, 1456 (2011).
- [191] D. F. Nelson and M. Lax, *Theory of the Photoelastic Interaction*, Phys. Rev. B **3**, 2778 (1971).
- [192] C. Colvard, T. A. Gant, M. V. Klein, R. Merlin, R. Fischer, H. Morkoc, and A. C. Gossard, *Folded acoustic and quantized optic phonons in (GaAl)As superlattices*, Phys. Rev. B **31**, 2080 (1985).

- [193] H. Dammak, Y. Chalopin, M. Laroche, M. Hayoun, and J.-J. Greffet, *Quantum Thermal Bath for Molecular Dynamics Simulation*, Phys. Rev. Lett. **103**, 190601 (2009).
- [194] M. Ceriotti, G. Bussi, and M. Parrinello, *Langevin Equation with Colored Noise for Constant-Temperature Molecular Dynamics Simulations*, Phys. Rev. Lett. **102**, 020601 (2009).
- [195] M. Ceriotti, G. Bussi, and M. Parrinello, *Nuclear Quantum Effects in Solids Using a Colored-Noise Thermostat*, Phys. Rev. Lett. **103**, 030603 (2009).
- [196] A. V. Savin, Y. A. Kosevich, and A. Cantarero, *Semiquantum molecular dynamics simulation of thermal properties and heat transport in low-dimensional nanostructures*, Phys. Rev. B **86**, 064305 (2012).
- [197] J.-S. Wang, X. Ni, and J.-W. Jiang, *Molecular dynamics with quantum heat baths : Application to nanoribbons and nanotubes*, Phys. Rev. B **80**, 224302 (2009).