PHONONS AUX INTERFACES CRISTALLINES

P. Masri, Bahram Djafari-Rouhani

► To cite this version:

P. Masri, Bahram Djafari-Rouhani. PHONONS AUX INTERFACES CRISTALLINES. Journal de Physique Colloques, 1984, 45 (C5), pp.C5-37-C5-44. 10.1051/jphyscol:1984504 . jpa-00224112

HAL Id: jpa-00224112

<https://hal.science/jpa-00224112>

Submitted on 1 Jan 1984

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

PHONONS AUX INTERFACES CRISTALLINES

P. Masri⁺ et B. Djafari-Rouhani*

*Laboratoire d'Etude des Surfaces, Interfaces et Composants, UR N° 1022
associée au C.N.R.S., U.S.T.L., Place Eugène Bataillon,
34060 Montpellier Cedex, France*

**Laboratoire d'Etude des Surfaces et Interfaces (associé au C.N.R.S.),
Faculté Libre des Sciences, I.S.E.N., 13, rue de Toul,
59046 Lille Cedex, France*

RESUME :

Notre connaissance des différents modes de vibration aux interfaces cristallines est analysée dans le cadre de la théorie de l'élasticité. L'interface formée par deux cristaux semi-infinis peut supporter des ondes de Stoneley caractérisées par des déplacements décroissants lorsque l'on s'éloigne de l'interface. Lorsque l'on tient compte de l'aspect atomique de l'interface, nous pouvons prédire de nouvelles structures vibrationnelles. Le cas des milieux isotropes nous permet d'étudier les principales propriétés physiques associées aux phonons d'interface (vitesse et relation de dispersion ...) et d'avoir des renseignements sur leur condition d'existence.

Une mise au point sur les phonons localisés aux interfaces film-substrat est présentée. Ces études concernent par exemple les modifications de la vitesse des ondes de surface du substrat induites par le film. Comme dans le cas des surfaces, les phonons d'interface peuvent jouer un rôle dans l'étude des structures cristallographiques d'interface : dans le cadre de la théorie des phonons mous, le calcul des relations de dispersion des phonons peut nous renseigner sur la stabilité de la structure de l'interface considérée.

ABSTRACT :

Our knowledge of the different modes of vibration at crystal interfaces is analysed in the framework of the elasticity theory. An interface formed by two semi-infinite crystals can support Stoneley waves which are characterised by displacements which decrease when moving away from both sides of the interface.

When we take into account the atomic character of the interface we can predict new vibrational structures. The case of isotropic media enables us to study the main physical properties associated with the interface phonons (velocity and dispersion relations ..) and to get some information about their conditions of existence.

The studies concerning the phonons localised at film-substrate interfaces are also reviewed. These studies deal for example with the modification of the velocity of the substrate surface waves induced by the film. As in the case of surfaces, interface phonons may be involved in the study of interface crystallographic structures : in the framework of the soft phonons theory, the calculation of phonons dispersion relations enables us to establish whether an interface structure is stable or not.

1. Introduction

Les interfaces cristallines présentent un domaine d'application intéressant en Physique des Solides : on peut citer les cas des hétérojonctions, de l'interface métal-semiconducteur, des systèmes lamellaires métalliques constitués par juxtaposition de films cristallins alternés, des phases adsorbées, Les excitations élémentaires telles que les électrons, les phonons et les magnons ont fait l'objet de nombreuses études.

⁺ Actuellement : Theoretical Physics Division, A.E.R.E., Harwell, Oxon OX11 0RA, U.K.

L'intérêt pour l'étude de la propagation des ondes élastiques à la surface d'un milieu semi-infini a une longue histoire puisque initialement il était relatif à la propagation des ondes sismiques à la surface de la terre. Ceci s'est maintenant développé en un important domaine de la physique des solides où l'étude de ces vibrations fournit un moyen efficace pour étudier les propriétés des surfaces et des interfaces. Dans le domaine des petites longueurs d'onde, les phonons sont sensibles à la structure microscopique des surfaces et des interfaces et les mesures des courbes de dispersion associées peuvent justement fournir des informations concernant ces structures et les forces inter-atomiques mises en jeu par les différentes espèces en présence. Lorsqu'ils sont thermiquement excités, les phonons sont source d'entropie /1/ devenant prépondérante dans le domaine des hautes températures et de ce fait pouvant affecter les propriétés des surfaces et des interfaces. Djafari-Rouhani et al. /2/ ont étudié dans le cadre de la théorie des phonons mous le problème des surstructures d'interface. Hoshino /3/ a montré que la création de phonons mous à la surface d'un alliage pouvait affecter, comme source d'entropie de vibration, le processus de ségrégation de surface en modifiant l'énergie libre totale du système. Cet effet peut probablement être invoqué dans le cas de ségrégation d'interface.

Il a été montré /4/ que l'étude des propriétés vibrationnelles des surfaces des cristaux ioniques comportant des défauts est essentielle lorsque l'on voulait déterminer d'une façon self-consistante la structure cristallographique de la surface. C'est le cas de la surface (001) de MgO comportant du Calcium après ségrégation superficielle de cet élément. Les calculs statiques de la structure de la surface conduisaient à une maille (1x1) impliquant une relaxation. Les calculs de dynamique de réseau montrent qu'il existe pour cette structure un phonon mou, cette structure vibrationnelle instable disparaissant lorsque l'on considère une maille de surface de symétrie différente. Cette méthode de détermination self-consistante de structures cristallographiques de surface doit aussi être mise en oeuvre lorsque l'on cherche à déterminer la structure cristallographique réelle d'une interface.

L'on peut donc dire que dans le domaine des grandes longueurs d'onde un modèle élastique ne nécessitant pas la connaissance de la structure microscopique de l'interface permet d'étudier les principales propriétés physiques des phonons acoustiques d'interface. Dans le domaine des faibles longueurs d'onde, les calculs de dynamique de réseau ne peuvent avoir de réel sens physique sans cette connaissance.

2. Différents modes d'interface - Modèle élastique isotrope.

Nous considérons le système constitué par un film d'épaisseur h déposé sur un substrat supposé semi-infini (Fig. 1). Nous nous intéressons aux différents modes de vibration localisés se propageant parallèlement au plan de l'interface (direction de propagation x_1). Les ondes considérées sont telles qu'il n'y a pas de variations du champ des déplacements suivant toute direction parallèle à l'interface et perpendiculaire à la direction de propagation. Ces ondes ont donc une phase et une amplitude

Fig. 1

constantes suivant toute ligne parallèle à x_2 et elles sont inhomogènes parce que leur amplitude décroît lorsque l'on s'éloigne de l'interface et devient négligeable à des distances de l'ordre de la longueur d'onde λ . Leur qualification à l'aide du vecteur d'onde $k = 2\pi/\lambda$ se justifie en supposant une périodicité du système parallèlement au plan de l'interface. Ce type de représentation est mis en défaut par la présence éventuelle des défauts d'interface d'autant mieux que l'on s'éloigne de la limite des grandes longueurs d'onde.

Dans le cas des matériaux non piézo-électriques, les déplacements produits par ces modes d'interface sont solution de l'équation :

$$\rho \frac{\partial^2 u_j}{\partial t^2} = \sum_i \frac{\partial T_{ji}}{\partial x_i} \quad i, j = 1, 2, 3$$

où T_{ji} est le tenseur des contraintes

$$T_{ji} = \sum_{lm} C_{jilm} \frac{\partial u_l}{\partial x_m}$$

Cette dernière équation est équivalente à la loi de Hooke reliant les contraintes dans un milieu élastique aux déformations. On obtient alors :

$$\rho \frac{\partial^2 u_j}{\partial t^2} = \sum_{ilm} C_{ijlm} \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_i \partial x_m}$$

C_{ijlm} représente le tenseur du module d'élasticité.

Ces équations doivent satisfaire aux conditions aux limites, à savoir :

- Continuité à l'interface du tenseur des contraintes et du champ des déplacements
- La surface du film côté air ou vide est libre : dans ce cas si $\hat{x}_3$ désigne le vecteur unitaire de la normale à la surface, on doit écrire :

$$T_{i3} \hat{x}_3 = 0 \quad i = 1, 2, 3$$

d'où les conditions

$$T_{13} = T_{23} = T_{33} = 0$$

Dans le cas des milieux isotropes, les éléments du tenseur du module d'élasticité non nuls s'écrivent

$$\begin{aligned} C_{11} &= C_{22} = C_{33} \\ C_{12} &= C_{13} = C_{23} \\ C_{44} &= C_{55} = C_{66} = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) \end{aligned}$$

Dans ce cas il y a découplage des équations d'onde et des équations représentant les conditions aux limites conduisant (fig. 1)

- d'une part à des modes polarisés dans le plan sagittal (x_1, x_3) ondes du type Rayleigh par analogie avec les ondes de Rayleigh associées aux surfaces libres.
- d'autre part à des modes du type Love caractérisées par une polarisation transverse (x_2) perpendiculaire au plan sagittal

2.1. Modes du type Rayleigh

Ces modes dérivent des ondes de Rayleigh des surfaces libres perturbées par la création de l'interface. Du point de vue du sens de la perturbation, on peut classer les couples de matériau film-substrat en utilisant la représentation dans le plan (C_{44}'/C_{44} ; ρ'/ρ Fig. 2), v_t et v_t' représentant les vitesses des ondes transverses de volume dans les matériaux constituant respectivement le substrat et le film. Différentes situations sont à considérer :

$$2.1.1. \text{ Au-dessus de la droite } v_t' = \sqrt{2} v_t ; v_t' > v_t$$

Pour un tel couple de matériau la présence du film "raidit" les propriétés élastiques du substrat en produisant une augmentation de la vitesse de l'onde de

Fig. 2

interface décroît à partir de la vitesse de l'onde de Rayleigh associée à la surface libre du substrat et tend asymptotiquement vers celle (onde de Rayleigh) de la surface libre du matériau du film : par exemple (Fig. 5) ZnO (film)/Si(substrat).

Rayleigh du substrat libre : par exemple Si(film)/ZnO(substrat). On obtient dans ce cas un seul mode du type Rayleigh existant dans un domaine réduit de l'épaisseur effective (Fig. 3a). Lorsque l'on augmente l'épaisseur du film, sa vitesse évolue de la vitesse de l'onde de Rayleigh du substrat (v_R) jusqu'à v_t .

Pour les faibles épaisseurs effectives du film les amplitudes des déplacements induits se rapprochent du régime des ondes de Rayleigh des surfaces libres (fig.4). Au voisinage de l'épaisseur de coupure, la composante transverse u_3 décroît lentement en fonction de la distance à l'interface et la composante longitudinale u_1 est très faible dans le substrat (Fig. 3b).

2.1.2. En-dessous de la droite $v'_t = v_t/\sqrt{2}$;
 $v'_t < v_t$

Dans ce cas, lorsque l'on augmente l'épaisseur du film la vitesse du mode d'in-

a) Si (film)/ZnO (substrat)

b) Au voisinage de l'épaisseur de coupure

Fig. 3

Pour le système SiO_2/Si on a

$$v_t (\text{Si}) = 5648 \text{ m/sec}$$

$$v'_t (\text{SiO}_2) = 3705 \text{ m/sec}$$

Par diffusion Brillouin, Bortolani et al. /6/ ont trouvé dans le spectre de diffusion un pic attribué à l'onde de Rayleigh de SiO_2 légèrement modifiée par la présence du substrat (Si).

Pour un tel système, il existe aussi différents modes d'interface appelés modes de Sezawa /5/ d'ordre 1, 2,etc, obtenus en augmentant l'épaisseur du film. Ces modes sont des ondes de cisaillement transverses dont la vitesse v est telle que $v'_t < v < v_t$. La figure 5 montre pour le système ZnO (film)/Si (substrat) la variation de v en fonction de l'épaisseur effective du film ainsi que

Fig. 4

Bortolani et al. /8/ trouvent un pic attribué à une onde de Sezawa à une fréquence $\nu = 15.9$ GHz et se propageant à une vitesse égale à 4367 m/sec supérieure à ν' (Al) = 2931 m/sec. Cette onde de Sezawa correspond à une fréquence sensiblement plus basse que celle correspondant à l'onde de Rayleigh associée à la surface (001) de Si $\nu_R = 18.3$ GHz.

2.1.3. Domaine voisin de la droite $\nu_t \approx \nu_t$

Cette situation correspondant au cas où les propriétés élastiques des deux milieux sont voisines conduit à la présence d'ondes du type Stoneley /9/ pour deux cristaux semi-infinis. Ces modes produisent des déplacements polarisés dans le plan sagittal dont l'amplitude décroît exponentiellement lorsque l'on s'éloigne de l'interface. Les conditions d'existence des ondes de Stoneley, définies sur la figure 6 en fonction des rapports des constantes élastiques des deux milieux et de leurs densités, correspondent au domaine compris entre les courbes 1 et 1'. Considérons par exemple le cas Al (film)/W (substrat) pour lequel il existe une seule onde du type Rayleigh qui se transforme en onde de Stoneley lorsque l'épaisseur du film devient très grande (Fig. 7). On a les conditions d'un raidissement induit par la croissance de l'Aluminium sur le Tungstène : la vitesse de l'onde d'interface varie de ν_{RW} la vitesse de l'onde de Rayleigh du Tungstène pour tendre

Fig. 5 - ZnO (film)/Si (substrat)

asymptotiquement vers la vitesse ν_t de l'onde de Stoneley. La situation est différente dans le cas d'un film W sur substrat Al semi-infini puisqu'elle correspond à un chargement de la surface du substrat. L'on obtient différents modes (Fig. 8)

- Onde de Rayleigh du 1er ordre

Sa vitesse, de pente négative aux faibles épaisseurs du film, tend asymptotiquement vers la vitesse de Rayleigh du film.

- Ondes du type Rayleigh d'ordre supérieur

Lorsque l'épaisseur du film augmente, la vitesse de ce type d'onde tend asymptotiquement vers la vitesse de l'onde de Stoneley.

Fig. 6

Régions d'existence de modes localisés et semi-localisés à l'interface de deux matériaux isotropes avec

$$C_{44}/C_{11} = C'_{44}/C'_{11} = 1/3$$

L'onde de Rayleigh existe entre les courbes 1 et 1'. Dans le reste du plan, il y a un (région non hachurée) ou trois modes semi-localisés (région hachurée).

$$\delta = C_t^2/C_t'^2, \quad \nu = C_{44}/C_{11}, \quad \nu' = C'_{44}/C'_{11}$$

Fig. 7 : Al (film)/W (substrat)

Fig. 8 : W(substrat)/Al(film)

2.2. Ondes du type Love

Ces ondes existent si $v_t > v'_t$. Leur polarisation est transverse perpendiculairement au plan sagittal et les déplacements qu'elles produisent décroissent exponentiellement côté substrat et suivent une variation sinusoïdale côté film : l'énergie élastique correspondante est donc confinée dans le film. Les courbes de dispersion associées se détachent du bas des bandes transverses du substrat ($v = v_t k_1$, Fig. 9) pour différentes valeurs de l'épaisseur effective du film.

A la limite $kh \rightarrow 0$ la courbe correspondant au mode de Love d'ordre 1 part tangentielllement au bas de bande transverse du substrat. Les autres modes d'ordre 2, 3 ... s'en détachent à mesure que l'épaisseur effective du film augmente (existence de basses fréquences de coupure) et lorsque cette épaisseur devient grande, tous les modes de Love tendent vers la vitesse v'_t des ondes transversales de volume du film.

Il existe une théorie de la diffusion Brillouin par les ondes de Love /9/. Des résultats relatifs à la section efficace de diffusion sont donnés dans le cas d'un substrat de MgO supportant un film amorphe de SiO_2 : MgO diffusant peu la lumière, ceci permet de supposer que, pratiquement, le processus de diffusion se produit uniquement dans le film. Dans les milieux isotropes au moins il devrait être possible de distinguer ces modes des ondes du type Rayleigh, qui correspondent au même domaine de fréquence, puisque ces premiers modifient la polarisation de la lumière incidente.

Fig. 9 : Ondes du type Love
(d'après la référence 9)

On obtient aussi deux modes fortement résonants (Fig. 10, Courbes I_1 et I_2) issus des branches acoustiques et optiques transverses de KF par interaction avec les bandes de LiF. Le mode de Lucas de LiF (courbe LM_1) est pratiquement non perturbé en énergie car il est situé à des fréquences élevées telles qu'il ne peut se propager dans KF.

3. Phonons d'interface solide-solide en dehors de la limite élastique

Dans le domaine des faibles longueurs d'onde, les phonons deviennent sensibles à la structure microscopique de l'interface : on peut donc en comparant les résultats de modèles théoriques et expérimentaux en déduire des informations sur l'interface (géométrie, relaxation, interactions à l'interface). L'étude de modèles atomiques permet par ailleurs d'obtenir des structures vibrationnelles nouvelles non mises en évidence par l'étude des phonons d'interface dans le cadre de la théorie de l'élasticité. Benedek et Velasco /10/ ont étudié les phonons d'interface entre deux cristaux ioniques LiF/KF (001) pour lesquels les paramètres cristallins sont dans un rapport égal à 3/4. D'une façon schématique, l'on peut dire que KF se trouve donc en contact avec un cristal plus léger. De ce fait les fréquences de vibration dans KF seront augmentées, celles dans LiF seront abaissées : ainsi le mode de Rayleigh de KF se transforme en un mode de Stoneley et le mode de Rayleigh de LiF donne un mode résonant fortement mélangé aux autres modes de KF.

(Fig. 10 par exemple, réf. 10, courbe

Fig. 10 - D'après la référence 10 avec la permission des auteurs

Références

1. EWING R.H., Acta Metallurgica, 19, (1971), 1359.
2. DJAFARI-ROUHANI B., DOBRZYNSKI L. et MASRI P., Surface Science, 52, (1975), 29.
3. HOSHINO K., J. Phys. Soc., Jpn., 50 (1981) 577.
4. MASRI P. et TASKER P.W., V International Conference on Solid Surfaces, Madrid(1983)
5. SEZAWA K. et KANAI K., Bull. Earthquake Res. Inst. (Tokyo), 13 (1935) 471.
6. BORTOLANI V., NIZZOLI F., SANTORO G., et SANDERCOCK J.R., Phys. Rev. B 25 (1982) 3442.
7. ROWELL N.L. et STEGEMAN G.I., Phys. Rev. Lett., 41 (1978) 970.
8. BORTOLANI V., NIZZOLI F., SANTORO G., MARWIN A. et SANDERCOCK J.R., Phys. Rev. Lett., 43 (1979) 224.
9. ALBUQUERQUE E.L., LOUDON R. et TILLEY D.R., J. Phys. C Solid St. Phys., 13 (1980) 1775.
10. BENEDEK G. et VELASCO V., Phys. Rev. B 23 (1981) 6691.