

2m 11.3020.10

Université de Montréal

Étude dynamique et à l'équilibre de la formation spontanée
de réseaux stables d'îlots contraints

par
Pierre Thibault

Département de Physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en Physique

Août, 2002



© Pierre Thibault, 2002.

QC

3

U54

2003

N. 009



Direction des bibliothèques

AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

**Étude dynamique et à l'équilibre de la formation spontanée
de réseaux stables d'îlots contraints**

présenté par:

Pierre Thibault

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Normand Mousseau,	président-rapporteur
Laurent J. Lewis,	directeur de recherche
Remo Masut,	membre du jury

Mémoire accepté le:

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord mon directeur, Laurent Lewis, qui m'a guidé dans ce travail. Toujours disponible, il a su me diriger dans les moments de doute, tout en me laissant beaucoup de liberté dans le traitement de mon sujet. Cette attitude, j'en suis certain, m'a permis de développer mon autonomie et mon sens critique.

Je tiens aussi à remercier particulièrement Amélie et Jean-François, qui m'ont écouté et supporté. Leur présence et leur appui est un ingrédient essentiel à la complétion de ce travail.

Je n'oublie pas les nombreux conseils des collègues et des professeurs du groupe de recherche, envers lesquels je suis très reconnaissant. Je remercie aussi P. Jensen et J.-L. Barrat pour leur accueil et les fécondes discussions lors de mon voyage à Lyon.

Enfin, merci à ma famille et à la famille d'Amélie pour les petits coups de pouce et pour leurs encouragements soutenus.

RÉSUMÉ

Dans ce travail, on s'intéresse à la formation spontanée de réseaux d'îlots sur une surface. La formation de ces îlots est causée par la relaxation de la contrainte élastique due au désaccord de maille entre l'espèce du substrat et l'espèce déposée. Pour des raisons de simplicité et de limpidité, on a choisi de n'étudier que des systèmes bidimensionnels sur réseau triangulaire. On a aussi supposé que les îlots restent cohérents (sans dislocation). Une partie de l'étude porte sur la recherche des conditions telles qu'un réseau d'îlots soit une configuration stable. Le modèle analytique élaboré à cette fin est ajusté pour calquer le comportement d'un solide Lennard-Jones. Nos résultats indiquent que pour de tels systèmes, aucun jeu de paramètres (énergies de liaison, désaccord de maille, taux de couverture) ne permet d'observer la formation d'un réseau stable d'îlots contraints. Cette partie du travail est complétée en étudiant les régimes stables d'un solide hypothétique dont les propriétés sont différentes du solide Lennard-Jones. La deuxième partie du travail décrit le développement d'un algorithme Monte-Carlo cinétique qui inclut les effets de l'élasticité sur la dynamique des atomes en surface. Cette correction permet de modéliser l'interaction à longue portée entre les îlots. On discute des intérêts de l'approche proposée et on identifie ses lacunes. L'étude est complétée par la simulation de systèmes d'îlots soumis au mûrissement. L'élasticité et l'énergie d'adhérence sont les deux causes de mûrissement étudiées. Au terme de cette étude, on discute du lien entre les résultats du modèle analytique et des simulations Monte-Carlo.

Mots-clés : élasticité, hétéroépitaxie, potentiel de Lennard-Jones, Monte-Carlo cinétique, mûrissement d'Ostwald.

ABSTRACT

In this work, we are interested in the spontaneous formation of arrays of islands on a surface. The driving force of this formation is the elastic strain caused by the lattice misfit between the adatoms and the substrate. For simplicity, we choose to work on bidimensional systems with a triangular lattice and islands are assumed to be coherent (no dislocations). In the first part of this work, we look for conditions such that a stable array of islands can form. To do so, we build a model based on numerical results from a Lennard-Jones solid. Our results show that one cannot find a set of parameters (binding energies, lattice misfit, coverage) such that formation of stable islands occur. We then study stable configurations of a hypothetical solid different from the Lennard-Jones one. In the second part, we present a kinetic Monte Carlo algorithm which includes the elastic effects due to lattice misfit. We use this algorithm to simulate systems that undergo ripening. Elastic energy and adhesion to the substrate are the two studied mechanisms that lead to ripening. Finally, we discuss the link between the analytical model and the Monte Carlo simulations.

Key-words : Elasticity, Heteroepitaxy, Kinetic Monte-Carlo, Lennard-Jones potential, Ostwald Ripening.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vi
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xi
LISTE DES ANNEXES	xii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : THÉORIE	5
1.1 Croissance de films minces	5
1.2 Déformations élastiques	7
1.2.1 La théorie de l'élasticité	7
1.2.2 Le substrat comme espace semi-infini	9
1.2.3 Quelques applications	12
CHAPITRE 2 : STATIQUE MOLÉCULAIRE	18
2.1 Le potentiel	18
2.2 La relaxation	22
2.3 Contraintes	23
CHAPITRE 3 : RÉSEAUX STABLES D'ÎLOTS CONTRAINTS	26
3.1 Énergie de surface, énergie d'interface	29
3.2 L'élasticité	33
3.2.1 L'énergie d'interaction	33
3.2.2 Le champ de déplacement du substrat	34
3.2.3 Énergie élastique	37

3.2.4	Vérification	39
3.3	Résultats et analyse	41
3.3.1	ΔE	41
3.3.2	Diagrammes de phases	42
3.3.3	Régimes stables	46
CHAPITRE 4 : L'ALGORITHME MONTE-CARLO		51
4.1	Monte-Carlo standard	51
4.2	Monte-Carlo cinétique	52
4.3	Description générale du formalisme utilisé	54
4.3.1	Sélection des mécanismes	57
4.3.2	Calcul des énergies de barrière	58
4.4	Corrections aux énergies de barrières	59
4.4.1	Substrat	60
4.4.2	Élasticité	62
4.5	Discussion	70
CHAPITRE 5 : RÉSULTATS ET DISCUSSION		73
5.1	Mûrissement et coalescence	73
5.1.1	Mûrissement d'Ostwald	74
5.2	Résultats et analyse	75
5.2.1	Formation d'îlots causée par l'adhérence	75
5.2.2	Formation d'îlots causée par l'élasticité	80
5.3	Discussion	84
CONCLUSION		88
BIBLIOGRAPHIE		91

LISTE DES FIGURES

1.1	Distribution linéaire de force	16
2.1	Champ de déplacement d'un îlot contraint	21
3.1	Géométrie des systèmes avec et sans îlot	27
3.2	Exemple d'îlot quelconque pour le calcul de l'énergie de surface . . .	30
3.3	Comparaison entre le champ de déplacement théorique et le champ de déplacement obtenu par simulation	35
3.4	Vérification du modèle analytique	40
3.5	Diagramme de phase d'un système hétéroépitaxial avec $\epsilon_{AA} = 1$ et $\epsilon_{SA} = 1.1$	43
3.6	Diagrammes de phase d'un système hétéroépitaxial bidimensionnel . .	44
3.7	Diagrammes de phase d'un système hétéroépitaxial bidimensionnel (avec paramètre z_0 modifié)	45
3.8	Diagramme de phase pour $z_0 = 3$, $\epsilon_{AA} = 1$ et $\epsilon_{SA} = 1.3$	47
3.9	Distance entre les îlots en fonction du taux de couverture	48
3.10	Rapport d'aspect des îlots en fonction du désaccord de maille	49
3.11	Distance entre les fissures en fonction du désaccord de maille	50
4.1	Exemple d'état local et convention de numérotation utilisée	54
4.2	Mécanisme de transition	55
4.3	Exemple d'association entre état local et mécanismes	56
4.4	Mécanismes de transition éliminés	57
4.5	Illustration de la méthode de calcul des barrières d'énergie	59
4.6	Configurations choisies pour l'évaluation de δE_{sub}	61
4.7	Fonctions f^{min} et f^{selle}	62
4.8	Deux types de corrections aux barrières d'énergies	62
4.9	Illustration de la variation d'énergie d'adsorption due à l'étirement . .	64
4.10	Paramètres C et D du champ de déplacement de la couche supérieure de l'îlot	68

- 4.11 Comparaison entre les données numériques et le modèle pour la com-
posante indépendante de α du champ de déplacement du dessus d'un
îlot 69
- 5.1 Évolution temporelle de trois systèmes 76
- 5.2 Évolution temporelle de la taille de quelques îlots. 77
- 5.3 Taille moyenne des îlots en fonction du temps 78
- 5.4 Gouttelette sur une surface. 79
- 5.5 Évolution du rapport d'aspect moyen 81
- 5.6 Évolution temporelle de quatre systèmes avec contrainte élastique . . 82
- 5.7 Taille moyenne des îlots en fonction du temps 84
- 5.8 Évolution temporelle de deux systèmes avec contrainte élastique ($z_0 =$
3) 85
- I.1 Exemple de groupe de 6 atomes 96
- III.1 Comparaison entre les données numériques et l'équation (3.10) 102
- III.2 Comparaison entre les données numériques et l'équation (3.14) 104
- III.3 Comparaison des données numériques et du modèle pour κ'' 105
- III.4 Comparaison des données numériques et du modèle pour l'énergie
élastique d'un îlot. 106

LISTE DES TABLEAUX

2.1	Distance interatomique et énergie de cohésion par particule d'un cristal Lennard-Jones triangulaire bidimensionnel.	20
3.1	Liste des points explorés pour la vérification de ΔE (équation (3.4)) .	39
4.1	Valeurs numériques des paramètres des équations (4.16), (4.17) et (4.18)	69
I.1	Paramètres de Lamé, modules de Young et coefficients de Poisson d'un cristal 2D triangulaire de Lennard-Jones	98
III.1	Dimensions des systèmes simulés pour la vérification de l'équation (3.14)	103
V.1	Table des mécanismes.	109

LISTE DES ANNEXES

Annexe I :	Calcul des coefficients d'élasticité d'un solide isotrope	94
I.1	Approche générale	94
I.2	Coefficients d'élasticité d'un réseau triangulaire 2D	96
Annexe II :	Dépendance de l'énergie d'interface sur l'énergie d'adsorption	99
Annexe III :	Simulations Lennard-Jones	101
III.1	Énergie de surface et d'interface d'une couche uniforme	101
III.2	Énergie de surface et d'interface d'un îlot et d'une couche de mouillage	103
III.3	Amplitude du champ de déplacement dans le substrat	104
III.4	Énergie élastique d'un îlot	105
Annexe IV :	L'algorithme Monte Carlo	107
Annexe V :	Table des mécanismes de transition	109

INTRODUCTION

Un groupe de fourmis parvient à trouver le chemin le plus court entre son nid et une source de nourriture^[1] ; les pas de piétons qui traversent une place gazonnée y créent quelques sentiers bien définis^[2] ; des molécules d'eau qui diffusent dans l'air refroidi s'assemblent et forment un flocon de neige ; des atomes déposés sur un substrat formé d'atomes différents diffusent et se regroupent en îlots régulièrement espacés. Tous ces phénomènes sont des exemples d'*auto-organisation* : ils présentent la formation, au niveau global, de structures organisées et complexes par l'interaction, dont les règles sont souvent très simples, entre individus ou entre particules au niveau local.

Au plan fondamental, l'étude de la formation de réseaux d'îlots sur une surface peut s'inscrire dans ce cadre. Cet aspect est souvent négligé par les scientifiques qui oeuvrent dans ce domaine. En effet, l'augmentation marquée de l'intérêt pour l'étude de telles structures est généralement plutôt pragmatique puisque les *points quantiques*, comme sont parfois appelés ces petits îlots, ont un riche potentiel d'applications technologiques. La petite taille d'un îlot formé de quelques milliers ou dizaines de milliers d'atomes lui confère en effet des propriétés quantiques semblables à celles d'un «atome géant» qui peuvent être mises à profit pour la confection de matériaux luminescents ou même la production de minuscules transistors. Une autre source d'engouement pour ces structures est la possibilité de les explorer toujours plus en détails grâce aux récentes techniques qui permettent désormais de sonder les surfaces avec une grande précision.

Les premières expériences sur la formation de réseaux d'îlots datent des années 80, mais c'est dans les années 90 que les observations se sont multipliées (voir Shchukin et Bimberg^[3] pour une revue des principales expériences jusqu'à 1999). La plupart des expériences sont faites sur des systèmes hétérogènes (*i.e.* formés d'un substrat d'espèce différente de celle des atomes déposés). Poussé par la recherche d'applications technologiques, on recherche souvent les paramètres tels que la distribution de taille des îlots et de distance entre les îlots soit la plus étroite possible (voir, par exemple, G. Medeiros-Ribeiro et al.^[4] et F.M. Ross et al.^[5]).

Les études théoriques de ces systèmes abondent également. Les principales questions soulevées sont généralement les mêmes que chez les expérimentateurs, bien que

l'accent soit plus souvent mis sur le problème de la stabilité des réseaux d'îlots. Il est bien connu maintenant que la formation de réseaux d'îlots sur une surface cristalline est causée par les interactions élastiques à longue portée transmises par le substrat. Les déformations élastiques des îlots et du substrat tirent leur origine du stress de surface et de l'éventuel désaccord de maille (*i.e.* une différence de paramètres de maille) entre l'espèce du substrat et l'espèce déposée. Dans un système hétérogène, une couche d'atomes recouvrant le substrat au complet peut être contrainte à adopter le paramètre de maille du substrat. Le passage d'un système formé d'une couche uniforme à un système formé d'îlots sera favorisé si le gain d'énergie dû à l'augmentation de surface est annulé par la diminution d'énergie élastique causée par la relaxation de la portion supérieure de l'îlot*. Il est donc clair, dans cette optique, que la formation d'un seul gros îlot est la configuration la plus stable puisqu'elle permet une bonne diminution des contraintes élastiques tout en réduisant la surface. L'évolution d'un système d'îlots devrait donc consister en une évaporation graduelle des plus petits îlots au profit des plus gros. Ce mécanisme bien connu et observé dans plusieurs autres situations est appelé *mûrissement d'Ostwald* (on discute du mûrissement au chapitre 5).

Plusieurs expériences ont toutefois mis en évidence la formation de réseaux d'îlots stables, sans mûrissement apparent (voir [3] pour un revue de ces expériences). Dans certains cas, il se peut que le système observé soit bien en phase de mûrissement, mais que la durée caractéristique du processus soit beaucoup plus grande que le temps de l'expérience surtout si la température de l'échantillon est faible. Ce cas de systèmes instables mais très lents, qu'on dit *cinétiquement limités*, s'oppose à celui où un réseau d'îlots est une configuration à l'équilibre, c'est-à-dire qu'il correspond à un minimum local de l'énergie libre. Des expériences récentes ont mis en évidence l'existence de ces deux cas possibles. Pour les différencier, une façon de faire est de varier un paramètre thermodynamique (comme la température) et de vérifier si le chemin parcouru par le système est réversible. S'il l'est, c'est que le système est bien dans un équilibre thermodynamique.

Depuis 1995, quelques études théoriques ont apporté une explication à la question de la stabilité des réseaux d'îlots contraints. Ces études ont montré qu'un minimum d'énergie libre par atome peut exister pour un îlot de volume fini. L'origine de ce mi-

*La base de l'îlot ne peut relaxer que par dislocation, phénomène qu'on ne traitera pas ici.

nimum varie d'un auteur à l'autre. D'après Shchukin, Ledentsov et al.^[6], le minimum est causé par la modification de l'énergie de surface due à la contrainte élastique et par l'apport énergétique des bords des facettes (étude d'îlots 3D). D'après Combe, Jensen et Barrat^[7], il suffit d'inclure la dépendance en z de l'énergie d'interface entre le matériau déposé et le substrat pour obtenir ce minimum (réseaux 1D d'îlots).

Ces études ne portent que sur la configuration à l'équilibre et ne touchent donc pas aux mécanismes qui guident la dynamique de tels systèmes. Pour étudier leur évolution dans le temps, il est toujours possible d'utiliser des simulations informatiques. La façon la plus précise demeure la dynamique moléculaire, qui consiste simplement à intégrer numériquement les équations du mouvement des atomes qui forment le système. Les ressources informatiques limitées ne permettent toutefois pas à cette technique d'être mise en pratique pour la simulation de systèmes d'îlots puisque de tels systèmes sont formés de plusieurs milliers d'atomes qui évoluent sur une très longue période (s'échelonnant de quelques microsecondes à quelques jours). La méthode Monte-Carlo cinétique, qui sera décrite au chapitre 4, est la méthode idéale pour ce type de problème.

La motivation générale de ce travail est d'apporter une meilleure compréhension des réseaux d'îlots contraints en déterminant la dynamique qui mène à leur formation et en faisant un lien entre le comportement prévu à l'équilibre et le comportement dynamique observé. Pour rendre les développements limpides, on choisit un modèle simple : toute l'étude portera sur le comportement d'un système à $1 + 1$ dimensions d'atomes dont l'interaction est décrite à l'aide du potentiel de Lennard-Jones (voir chapitre 2).

Plus en détails, les objectifs sont les suivants :

- Développer un code Monte-Carlo cinétique qui simule la dynamique d'un système $1 + 1$ -dimensionnel formé d'atomes posés sur un substrat. Le défi principal de cette tâche est d'inclure les effets de l'élasticité sans trop alourdir le programme.
- Trouver sous quelles conditions se forment des réseaux d'îlots stables (et éventuellement d'autres types de structures de surface).
- Confronter les deux approches et mettre en évidence les mécanismes dynamiques qui mènent à la formation d'îlots.

La cohérence de toute cette étude sera assurée en utilisant un solide Lennard-Jones

bidimensionnel comme référence.

Dans le chapitre 1, on présente les outils théoriques qui seront nécessaires dans ce travail. On définit d'abord les termes communément utilisés dans le domaine, puis on fait une revue de la théorie linéaire de l'élasticité. Le chapitre se termine par quelques calculs analytiques auxquels on fera appel plus tard.

Le chapitre 2 présente le modèle Lennard-Jone utilisé tout au long de ce travail. On y montre certaines propriétés du potentiel Lennard-Jones et on présente les méthodes algorithmiques utilisées pour faire la relaxation des systèmes physiques et pour y imposer une contrainte.

Le chapitre 3 comprend les calculs qui mènent aux équations qui permettent d'établir les conditions selon lesquelles un réseau 1D d'îlots stables peut se former. On présente en première partie la construction du modèle. La suite contient les résultats et l'analyse de ce modèle.

Le chapitre 4 décrit le modèle Monte-Carlo cinétique. On y présente le formalisme de base et les corrections dues à l'adhérence des atomes déposés sur le substrat et à l'élasticité. On décrit la nouvelle approche employée pour inclure l'élasticité et on fait remarquer que malgré ses avantages, l'algorithme tel qu'il a été construit ne respecte pas le bilan détaillé.

Finalement, on présente au chapitre 5 les résultats de simulations faites à l'aide du modèle Monte-Carlo. On démontre la validité de ce modèle dans le cas où il n'y a aucune correction élastique en comparant les résultats à ceux de la théorie du mûrissement d'Ostwald. La partie liée à l'élasticité est plus qualitative. Plusieurs observations sont cohérentes avec d'autres travaux, mais le lien avec le modèle analytique du chapitre 3 n'est pas fait. On termine ce chapitre par une discussion des améliorations qu'il serait nécessaire d'apporter au modèle Monte-Carlo et par quelques pistes intéressantes pour la poursuite du travail.

CHAPITRE 1

THÉORIE

Ce chapitre présente le cadre théorique dans lequel s'inscrit ce travail. La première section introduit rapidement les concepts les plus fréquemment rencontrés dans le domaine de la physique des couches minces. La seconde section présente un bref survol de la théorie linéaire de l'élasticité. Les seuls développements originaux sont à la fin de ce chapitre ; on y présente des applications des outils de la théorie de l'élasticité qui seront utilisés aux chapitres 3 et 4.

1.1 Croissance de films minces

Le dépôt de films minces sur une surface cristalline est une technique aujourd'hui répandue dans une foule d'applications technologiques. On utilise les couches minces comme protection, pour des raisons esthétiques, ou encore à cause de leurs propriétés optiques et électroniques. Il n'est donc pas étonnant qu'au fil des ans toute une nomenclature ait été bâtie autour de ce domaine. On définit ici quelques-unes des expressions qui y sont les plus courantes.

Le dépôt d'un atome sur une surface est un phénomène appelé *adsorption*. Un atome adsorbé est souvent appelé *adatome* et on nomme *adsorbat* l'ensemble des adatoms sur une surface. Les atomes déposés sur une surface cristalline sont incités par les atomes du substrat à prendre le même paramètre de maille que celui-ci. L'*épitaxie* est l'état d'un tel système : tous les adatoms adoptent la position dictée par la forme cristalline du substrat. Un système est dit *homoépitaxial* si l'adsorbat est de la même espèce atomique que le substrat, alors qu'il est *hétéroépitaxial* si l'adsorbat est d'une espèce différente.

La technologie actuelle permet de contrôler très précisément la quantité de matière qui atteint le substrat par unité de temps, ce qu'on appelle le *taux de dépôt*. La quantité de matière par unité de surface sur le substrat est appelée *taux de couverture*. Le taux de couverture, qu'on voit parfois dans les unités d'une densité surfacique usuelle (\AA^{-2} , par exemple), est généralement exprimé en monocouches (unités : ML, de l'anglais *monolayer*). Une monocouche équivaut à la quantité

d'atomes nécessaire pour recouvrir le substrat d'une seule couche. Cette unité a l'avantage d'être indépendante du paramètre de maille du matériau déposé. Le taux de dépôt est naturellement exprimé en monocouches par secondes (ML/s).

L'emploi du terme «monocouche» pourrait laisser penser que le dépôt d'une substance se fait toujours par remplissage successif de couches sur le substrat. Cette situation est cependant l'exception : plusieurs conditions peuvent mener à un mode de croissance qui crée l'amoncellement des atomes en structures de hauteur très variable. Par exemple, à basse température, l'adsorbat est presque «gelé», de sorte que les atomes qui s'y déposent n'ont pas le temps de diffuser pour aplanir la surface. Même à température plus élevée, on peut observer la croissance de petites buttes, appelées *îlots*, plus ou moins élevées et dont le contour est plus ou moins régulier. Trois modes de croissance ont d'ailleurs été définis pour rendre compte des observations^[3]. Le premier, appelé *Frank-van der Merve* (FM), est le mode de croissance couche par couche, le plus fréquemment rencontré en homoépitaxie. Le deuxième, appelé *Volmer-Weber* (VW), est celui où des îlots se forment immédiatement sur le substrat. Le dernier est en quelque sorte un mélange des deux premiers : des îlots se forment après que se soit déposée une couche d'épaisseur uniforme, appelé couche de mouillage ; c'est le mode de croissance *Stranski-Krastanow* (SK).

Les deux derniers modes sont fréquemment rencontrés pour des systèmes hétéroépitaxiaux. La différence majeure entre un système homoépitaxial et un système hétéroépitaxial réside dans la possible inégalité des paramètres de maille et des énergies de liaison entre le substrat et l'adsorbat. Le désaccord de maille est défini par :

$$\alpha = \frac{a_A - a_S}{a_S}, \quad (1.1)$$

où a_S et a_A sont les paramètres de maille du substrat et de l'adsorbat. Le désaccord de maille génère des contraintes élastiques dans le substrat et l'adsorbat. Les effets de ces contraintes occupent une place centrale dans la présente étude.

La différence des énergies de liaison mène à une adhérence variable entre le substrat et l'adsorbat. Les phénomènes qui s'ensuivent sont qualifiés de capillaires : une grande adhérence entre le substrat et l'adsorbat poussera ce dernier à s'y coller, ce qu'on appelle le *mouillage*.

1.2 Déformations élastiques

La déformation d'un objet soumis à un ensemble de contraintes est dite élastique lorsque cette déformation est réversible ; l'objet reprendra sa forme initiale après suppression des forces.

Dans le cadre de la théorie de l'élasticité, la matière dont est fait un objet est considérée comme un milieu continu. Cette approximation est excellente lorsque l'objet déformé est un pont, une poutre ou un cheveu. Il peut être plus surprenant que la théorie de l'élasticité donne aussi de très bons résultats même lorsqu'appliquée à des systèmes dont la taille est de l'échelle atomique.

Dans cette section sera d'abord présentée la théorie de l'élasticité dans ses grandes lignes. On mettra ensuite en application le formalisme présenté pour obtenir quelques résultats utiles à la simulation de systèmes hétéroépitaxiaux.

1.2.1 La théorie de l'élasticité

Lorsqu'un corps est déformé, chaque point de ce corps est déplacé en un nouveau point. Une façon naturelle d'exprimer la déformation d'un corps se fait à l'aide d'un champ $\mathbf{u}(\mathbf{r})$, nommé *champ de déplacement*, qui indique la nouvelle position de chaque point du corps en prenant l'état initial comme référence. Ainsi, un point P situé en \mathbf{r} est déplacé en $\mathbf{r} + \mathbf{u}(\mathbf{r})$, ces vecteurs étant dans un système de coordonnées cartésien. Dans le cas général, tout système de coordonnées peut être utilisé ; soit ξ^j la position du point P dans un système donné. Les positions de ce point avant et après déformation dans l'espace cartésien seront $x^i(\xi^j)$ et $y^i(\xi^j)$ respectivement, de sorte que le champ de déplacement sera tout simplement $u^i(\xi^j) = x^i(\xi^j) - y^i(\xi^j)$. Le *tenseur de déformation* u_{ij} (symétrique) est défini de façon très simple en fonction des deux métriques des systèmes de coordonnées x^i et y^i , g_{ij} et G_{ij} , par

$$u_{ij} = \frac{1}{2} (G_{ij} - g_{ij}).$$

En coordonnées cartésiennes, cette expression se réduit à*

$$u_{ij} = \frac{1}{2} (\partial_i u_j + \partial_j u_i + \partial_i u_k \partial_j u_k).$$

*On utilise dans ce chapitre la convention de somme implicite sur les indices répétés.

La théorie linéaire de l'élasticité est basée sur l'approximation linéaire du tenseur de déformation :

$$u_{ij} = \frac{1}{2} (\partial_i u_j + \partial_j u_i). \quad (1.2)$$

Comme on travaillera toujours en coordonnées cartésiennes, on pourra représenter les tenseurs sous leur forme covariante ou contravariante indifféremment.

À cette définition strictement géométrique, on ajoute la composante physique ; on introduit le *tenseur de contrainte*, qui contient les forces impliquées dans la déformation du corps. Ce tenseur, σ_{ij} , est défini de sorte que la force par unité de surface exercée par le solide soit

$$df_i = \sigma_{ij} n_j,$$

où n_j est le vecteur normal à la surface choisie. Cette relation doit être vérifiée même pour un élément de surface choisi à l'intérieur du solide, de sorte que σ_{ij} est défini partout dans le solide. Un corps est à l'équilibre si les forces extérieures sont annulées par les forces élastiques du solide. À l'équilibre, on doit donc avoir

$$\partial_j \sigma_{ij} = f_i^{\text{vol}} \quad (1.3)$$

$$\sigma_{ij} n_j|_S = f_i^{\text{surf}}, \quad (1.4)$$

où f_i^{vol} et f_i^{surf} sont les forces volumique et surfacique externes agissant en chaque point du solide et de la surface respectivement.

Le lien entre σ_{ij} et u_{ij} est établi par la loi de Hooke : pour des déformations suffisamment petites, la force varie linéairement avec le déplacement. On a donc :

$$\sigma_{ij} = c_{ij}^{kl} u_{kl}. \quad (1.5)$$

De même, l'énergie élastique par unité de volume varie de façon quadratique avec le déplacement et est donnée par :

$$W = \frac{1}{2} c_{ij}^{kl} u_{ij} u_{kl}, \quad (1.6)$$

ou, de façon tout-à-fait équivalente,

$$W = \frac{1}{2} u_{ij} \sigma_{ij}. \quad (1.7)$$

Les c_{kl}^{ij} sont les *coefficients élastiques* du solide. En trois dimensions, les propriétés de symétrie de ce tenseur réduisent à 21 le nombre de composantes indépendantes dans le cas général (6 seulement en deux dimensions). Dans le cas beaucoup plus simple du solide *isotrope*, seuls deux coefficients élastiques indépendants, λ et μ , persistent. Il peut être montré que^[8] :

$$c_{kl}^{ij} = \mu (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{jk} \delta_{il}) + \lambda \delta_{ij} \delta_{kl}, \quad (1.8)$$

λ et μ sont appelés *paramètres de Lamé*. Cette équation est aussi vraie pour un solide bidimensionnel. Il est usuel de définir deux autres paramètres, soit le coefficient de Poisson, ν , et le module de Young, E . En trois dimensions, on a :

$$\lambda = \frac{E\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)}, \quad \mu = \frac{E}{2(1+\nu)},$$

ou encore

$$E = \mu \left(\frac{\lambda}{\lambda + \mu} + 2 \right), \quad \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}.$$

En deux dimensions, on peut montrer (par exemple en refaisant les calculs présentés dans Landau et Lifshitz^[8]) que ces coefficients deviennent :

$$\lambda = \frac{E\nu}{(1-\nu)(1+\nu)}, \quad \mu = \frac{E}{2(1+\nu)}$$

i.e.

$$E = 4\mu \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 2\mu}, \quad \nu = \frac{\lambda}{\lambda + 2\mu}.$$

1.2.2 Le substrat comme espace semi-infini

L'équation (1.6) (ou une version correspondante contenant des termes non-linéaires) est souvent utilisée lorsqu'on cherche le champ de déplacement d'un objet en réponse à une force extérieure par la méthode des éléments finis. On tente alors de

minimiser l'énergie en chaque noeud tout en respectant les conditions aux limites. Dans l'approximation linéaire, il existe une façon alternative de trouver le champ de déplacement : en utilisant (1.5), l'équation (1.3) devient une équation différentielle en u_i sujette aux conditions dictées par (1.4). Pour un corps isotrope, cette équation est

$$\mu \nabla^2 \mathbf{u} + (\lambda + \mu) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}) = \mathbf{f}^{\text{vol}}, \quad (1.9)$$

avec les conditions

$$\begin{aligned} f_l^{\text{surf}} &= c_{kl}^{ij} u_{ij} n_k \\ &= 2\mu u_{kl} n_k + \lambda u_{kk} n_l. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Notons que ces équations sont tout aussi valables en deux dimensions. Dans tous les cas qui nous intéresseront, \mathbf{f}^{vol} est nul partout dans le solide et les déformations du solide ne sont causées que par les forces appliquées à sa surface.

Ces équations ne sont en général pas solubles analytiquement. Certains systèmes se prêtent cependant à la résolution à l'aide de fonctions de Green. Dans le cas qui nous intéresse, on applique cette méthode en recherchant d'abord la solution de l'équation (1.9) avec $\mathbf{f}^{\text{vol}} = \mathbf{0}$ et pour une force surfacique ponctuelle appliquée au point \mathbf{r}' de la surface, de la forme $\mathbf{f}^{\text{surf}} = \tilde{\mathbf{f}} \delta^2(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Cette solution est écrite sous la forme $u_i(\mathbf{r}) = G_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \tilde{f}_j$, où G_{ij} est le *tenseur de Green* pour ce problème. En définitive, puisque \tilde{f}_j est quelconque, on recherche $G_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ défini par l'équation aux dérivées partielles

$$\mu \partial_k \partial_k G_{ij} + (\lambda + \mu) \partial_i \partial_k G_{kj} = 0 \quad (1.11)$$

et par les conditions aux frontières du solide, qui sont réécrites :

$$\mu (\partial_l G_{li}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \partial_l G_{ki}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')) n_k + \lambda \partial_k G_{ki}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n_l = \delta_{il} \delta^2(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (1.12)$$

pour \mathbf{r} et \mathbf{r}' sur la surface. Le tenseur de Green est souvent difficile à obtenir. Toutefois, le jeu en vaut la chandelle, puisqu'il devient ensuite possible de trouver le

champ de déplacement pour toute distribution de force surfacique \mathbf{f}^{surf} :

$$u_i(\mathbf{r}) = \int_{\text{Surface}} G_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f_j^{\text{surf}}(\mathbf{r}') dA'. \quad (1.13)$$

Remarque 1.1. Le lecteur intimidé par la notion de fonction de Green peut être rassuré en se remémorant le cas électrique ; le potentiel électrique produit par une distribution de charge $\rho(x, y, z)$ est solution de l'équation aux dérivées partielles $\nabla^2 \phi = \rho/\epsilon_0$. Pour trouver ϕ , on effectue tout simplement l'intégrale :

$$\phi(x, y, z) = \int \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}} \right] \rho(x', y', z') dx' dy' dz'.$$

Le parallèle avec l'équation (1.13) est clair : le terme entre crochets, le potentiel électrique produit par une charge ponctuelle, n'est autre que la fonction de Green pour ce problème.

Parmi les cas dont on connaît la solution exacte, celui qui nous intéresse particulièrement est le problème de la déformation d'un solide semi-infini limité par un plan (occupant la région $z \leq 0$). On peut montrer (voir Landau ^[8]) que le tenseur de Green pour un tel système est donné par

$$G_{ij} = \frac{1}{4\pi\mu(\lambda + \mu)r(r + x_3)^2} \left\{ \left[\mu + (\lambda + \mu) \frac{x_3^2}{r^2} \right] x_i x_j + [(\lambda + \mu)(r + x_3)^2 + \lambda r(r + x_3)] \delta_{ij} + \lambda r(x_j \delta_{3i} + x_i \delta_{3j} + x_3 \delta_{3i} \delta_{3j}) + 2\lambda(x_3 x_j \delta_{3i} - r x_i \delta_{3j}) \right\}. \quad (1.14)$$

Dans cette expression, $(x_1, x_2, x_3) = (x, y, z)$ sont les trois axes et $r = \sqrt{x_i x_i}$ est la distance entre le point (x_1, x_2, x_3) et l'origine. Remarquons que ce tenseur n'est symétrique qu'en x, y . On constate aussi qu'à grande distance, G_{ij} décroît en r^{-1} . Ainsi, une distribution de force constante, aussi petite soit-elle, produira un déplacement infini, puisque l'intégrale de r^{-1} sur un domaine infini diverge.

Le tenseur de Green pour un demi-plan (cas à deux dimensions, x et z) peut être

calculé de façon similaire au cas précédent. Un calcul, assez long mais direct, mène à :

$$\begin{aligned}
G_{xx} &= \frac{1}{2\pi\mu(\lambda+\mu)r^2} [(\lambda+\mu)x^2 - (\lambda+2\mu)r^2 \log(r)] \\
G_{xz} &= \frac{1}{2\pi\mu(\lambda+\mu)r^2} [(\lambda+\mu)xz - \mu r^2 \arctan\left(\frac{x}{z}\right)] \\
G_{zx} &= \frac{1}{2\pi\mu(\lambda+\mu)r^2} [(\lambda+\mu)xz + \mu r^2 \arctan\left(\frac{x}{z}\right)] \\
G_{zz} &= \frac{1}{2\pi\mu(\lambda+\mu)r^2} [-(\lambda+\mu)x^2 - (\lambda+2\mu)r^2 \log(r)], \quad (1.15)
\end{aligned}$$

où, comme plus haut, $r = \sqrt{x^2 + z^2}$. Armé de cet outil, on peut maintenant explorer le comportement d'un substrat (bidimensionnel ou tridimensionnel) soumis à diverses distributions de force. Dans la prochaine section, on obtient le champ de déplacement produit par un dipôle de force (défini plus loin) et par une distribution linéaire de force (seulement dans le cas 2D).

1.2.3 Quelques applications

1.2.3.1 Dipôles de force

Le développement multipolaire de l'équation (1.13) est une façon très élégante d'étudier la déformation du substrat par une distribution de force donnée. Cette méthode, identique dans son essence au cas électrique, a été présentée dans [10]. On développe tout d'abord en série de Taylor le tenseur de Green d'un solide semi-infini :

$$G_{ij}(x-x', y-y', z) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n \binom{n}{m} \frac{\partial^n G_{ij}(x, y, z)}{\partial x^m \partial y^{n-m}} (-1)^n x'^m y'^{(n-m)}. \quad (1.16)$$

Comme dans [10], on définit les fonctions multipolaires et les moments multipolaires par :

$$D_{ij}^{n,m} = (-1)^n \binom{n}{m} \frac{\partial^n G_{ij}}{\partial x^m \partial y^{n-m}} \quad (1.17)$$

$$d_j^{n,m} = \int_S f_j^{\text{surf}}(x, y) x^m y^{(n-m)} dx dy, \quad (1.18)$$

où f_j^{surf} est, comme à la section précédente, la distribution de force de surface. On

trouve donc :

$$u_i = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n D_{ij}^{n,m} d_j^{n,m} \quad (1.19)$$

où, comme avant, la somme sur j est implicite.

Un adatome déposé sur une surface plane produit une distribution de force symétrique, c'est-à-dire que la fonction $f_j^{\text{surf}}(x, y)$ est paire en x et en y . Le premier moment $d_j^{0,0}$ est donc nul. Le deuxième moment est celui qui nous intéresse puisqu'il est non-nul et que les moments suivants deviennent rapidement négligeables à longue distance. On peut donc supposer qu'un adatome produit dans le substrat un champ de déplacement de la forme :

$$\begin{aligned} u_i &= -\frac{\partial G_{ij}}{\partial x_k} \int_{\text{Surface}} f_j^{\text{surf}} x_k dS \\ &\equiv -\frac{\partial G_{ij}}{\partial x_k} m_{jk}. \end{aligned} \quad (1.20)$$

L'intérêt de ce résultat pour les systèmes discrets est que les dipôles de force m_{jk} sont faciles à obtenir :

$$m_{jk} = \sum_a (\mathbf{r}_a)_j (\mathbf{F}_a)_k, \quad (1.21)$$

où \mathbf{r}_a est le vecteur position de l'atome a du substrat et \mathbf{F}_a la force qu'exerce l'adatome sur cet atome. Les \mathbf{r}_a ne dépendent pas du choix de l'origine puisque le système est supposé être dans un équilibre stable ou instable ($\sum \mathbf{F}_a = \mathbf{0}$).

Il peut aussi être pertinent de supposer une distribution de force de la forme (cf. [11]) :

$$f_j^{\text{surf}} = m_{jk} \frac{\partial}{\partial x_k} \delta^2(\mathbf{r}) \quad (k = 1, 2). \quad (1.22)$$

À l'aide de (1.13), on revient en effet à (1.20) en intégrant par parties.

L'équation (1.20) permet de trouver très aisément le champ de déplacement produit par un dipôle de force m_{xx} en tout point du substrat. En 2D, on utilise le

tenseur de Green (1.15) et on trouve :

$$\begin{aligned} u_x &= m_{xx} \frac{x(\lambda z^2 - (\lambda + 2\mu)x^2)}{2\pi\mu(\lambda + \mu)(x^2 + z^2)^2} \\ u_z &= m_{xx} \frac{z(\lambda x^2 - (\lambda + 2\mu)z^2)}{2\pi\mu(\lambda + \mu)(x^2 + z^2)^2}. \end{aligned} \quad (1.23)$$

1.2.3.2 Énergie élastique d'un dipôle de force

On a vu, plus haut, l'expression (1.7) qui donne l'énergie d'un corps élastique. Comme σ est symétrique, on peut utiliser (1.2) pour exprimer l'énergie totale sous la forme :

$$E = \frac{1}{2} \int_V \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \sigma_{ij} dV, \quad (1.24)$$

qui peut être intégrée par parties pour donner

$$E = -\frac{1}{2} \int_V u_i \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} dV. \quad (1.25)$$

À l'équilibre, on aura :

$$E = \frac{1}{2} \int_V u_i f_i dV, \quad (1.26)$$

où \mathbf{f} est la force extérieure par unité de volume. Évidemment, si cette force n'est concentrée qu'à la surface, l'intégrale deviendra à deux dimensions et \mathbf{f} sera la distribution surfacique de force.

Ainsi, l'énergie d'un dipôle situé en (x', y') dans un champ de déplacement \mathbf{u} donné peut facilement être obtenue en utilisant (1.22). On aura :

$$\begin{aligned} E^{(\text{int})} &= \int_S u_i(x, y) f_i(x, y) dS \\ &= \int_S u_i(x, y) m_{ij} \frac{\partial}{\partial x_j} \delta(x - x', y - y', z) dS \\ &= -m_{ij} u_{ij}(x', y'). \end{aligned} \quad (1.27)$$

On note cette énergie $E^{(\text{int})}$ puisqu'il s'agit de l'énergie d'interaction entre le dipôle et la structure qui crée le tenseur de déformation u_{ij} .

1.2.3.3 Distribution linéaire de force tronquée

On verra au chapitre 3 que le champ de déplacement (en 1+1 dimensions) du substrat produit par un îlot de largeur $2a$, centré en zéro, peut assez bien se modéliser par une distribution de force orientée en x de la forme :

$$f_x^{\text{surf}}(x) = \begin{cases} kx & \text{si } |x| < a \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (1.28)$$

où k dépend de plusieurs paramètres (voir chapitre 3).

En utilisant le tenseur de Green pour le plan semi-infini (1.15), on trouve que le champ de déplacement en x du substrat est :

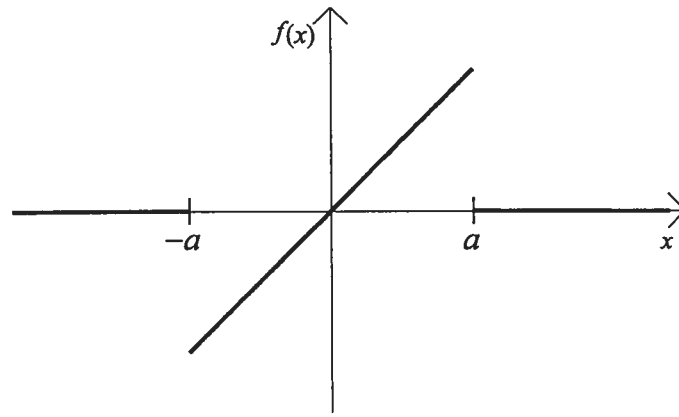
$$u_x(x, z) = \frac{k}{16\pi\mu} \left\{ 12ax - 20xz \left[\arctan\left(\frac{a-x}{z}\right) + \arctan\left(\frac{a+x}{z}\right) \right] + [3(a^2 - x^2) + 7z^2] \log \left[\frac{(a+x)^2 + z^2}{(a-x)^2 + z^2} \right] \right\}. \quad (1.29)$$

On a rapidement laissé tomber le défi de s'imaginer la forme d'une fonction qui comporte deux arctangentes et un logarithme. La figure 1.1 permet de bien voir ce dont il s'agit, à $z = 0$. Les discontinuités de la distribution de force, en $x = -a$ et $x = a$, causent des singularités dans le champ de déplacement en ces points. Ainsi, à $z = 0$, u_x est continue mais sa pente est négative et infinie en ces deux points.

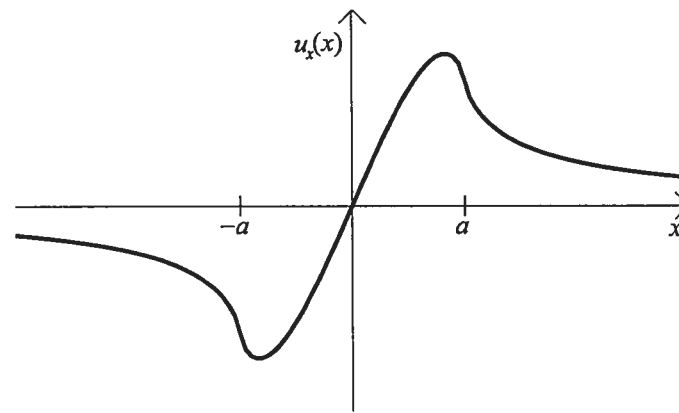
On trouvera plus tard utile de définir le champ de déplacement en surface, $u_x(x, 0)$, comme $u_x(x, 0) = a\tilde{u}(x/a)$. La fonction \tilde{u} est indépendante de l'échelle de longueur :

$$\tilde{u}(\xi) = \frac{3ka}{8\pi\mu} \left[2\xi + (1 - \xi^2) \log \left| \frac{1 + \xi}{1 - \xi} \right| \right]. \quad (1.30)$$

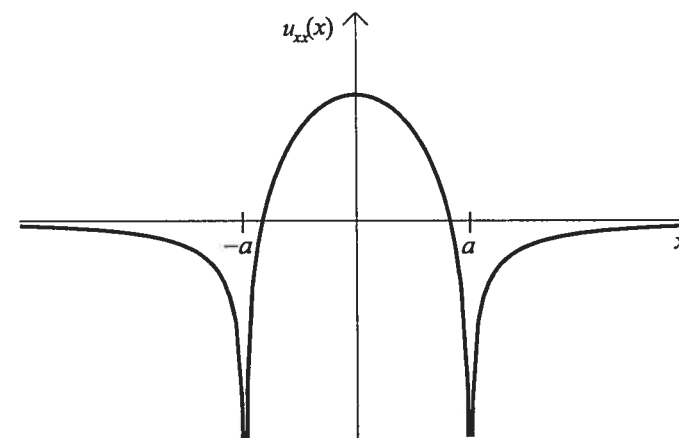
Calculons finalement l'énergie d'interaction entre deux îlots de même taille et séparés d'une distance d . On utilise le même raisonnement que la section précédente, qui nous a mené à l'équation (1.27). Comme l'intégrale ne se fait qu'en surface, on



(a)



(b)



(c)

FIG. 1.1: (a) Distribution linéaire de force; (b) Champ de déplacement en surface ($z = 0$) $u_x(x)$; (c) Composante xx du tenseur de déformation en $z = 0$.

pose $z = 0$ et on intègre en x . L'énergie d'interaction est donc :

$$\begin{aligned} E^{(\text{int})}(d) &= \int_{-\infty}^{\infty} u_x(x) f_x^{\text{surf}}(x-d) dx \\ &= \int_{-a}^a u_x(x+d) kx dx. \end{aligned}$$

On intègre et on trouve :

$$\begin{aligned} E^{(\text{int})}(d) = -\frac{k^2}{32\pi\mu} \left[24a^4 + 4d^2a^2 + 16da^3 \log \left| \frac{d-2a}{d+2a} \right| \right. \\ \left. + (d^4 - 12d^2a^2) \log \left| \frac{d^2 - 4a^2}{d^2} \right| \right]. \end{aligned} \quad (1.31)$$

Cette expression n'a un sens physique que pour $d > 2a$ puisque $d = 2a$ correspond à la situation où deux îlots se touchent. L'énergie d'interaction reste cependant finie même dans la limite $d \rightarrow 2a$:

$$\begin{aligned} \lim_{d \rightarrow 2a} E^{(\text{int})}(d) &= \frac{k^2 a^4}{4\pi\mu} (8 \log 2 - 5) \\ &\approx .0868 \frac{k^2 a^4}{4\mu}. \end{aligned}$$

Le terme dominant de la série asymptotique de $E^{(\text{int})}(d)$ est d^{-2} :

$$E^{(\text{int})}(d) = \frac{k^2 a^4}{2\mu} \left(\frac{2a^2}{3\pi} d^{-2} + \frac{4a^4}{5\pi} d^{-4} + \frac{48a^6}{35\pi} d^{-6} + \dots \right). \quad (1.32)$$

Comme $E^{(\text{int})}(d)$ est positif et décroît de façon monotone avec l'augmentation de d , l'interaction élastique entre deux îlots est toujours répulsive.

CHAPITRE 2

STATIQUE MOLÉCULAIRE

On présente dans ce chapitre le modèle qui servira de référence pour le développement des calculs des chapitres 3 et 4.

À basse température, la position des atomes d'un solide est très près de la position qui correspond à un minimum local d'énergie potentielle. On dit que le système est dans un régime harmonique lorsque l'amplitude des déplacements des atomes est suffisamment petite pour que le potentiel puisse être considéré comme quadratique. Le comportement du solide est alors semblable à celui d'un ensemble d'atomes reliés entre eux par des ressorts. Dans ce régime, les quantités liées aux configurations dans un équilibre local peuvent souvent être très bien approximées par leur valeur à température nulle. La simulation d'un tel système, complètement statique, ne consiste donc qu'à minimiser l'énergie potentielle vers le minimum local le plus près.

Le modèle décrit dans ce chapitre est très simple. Une configuration initiale bidimensionnelle d'atomes étant donnée, le programme recherche le minimum d'énergie local le plus près. Les points importants sont donc la définition du potentiel et la méthode de minimisation. Au besoin, plusieurs raffinements peuvent être apportés au modèle. L'ajout de contraintes holonomes sera présenté.

2.1 Le potentiel

Vu les objectifs de cette étude, il serait inapproprié de choisir un potentiel interatomique très précis. Il est donc naturel d'opter pour le potentiel de Lennard-Jones, d'après lequel l'énergie potentielle entre deux atomes à distance r est :

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.1)$$

Avec cette définition, l'énergie est minimisée lorsque $r = r_{\text{eq}} \equiv 2^{1/6}\sigma$, avec une énergie de liaison de $-\epsilon$. Il est donc commun de décrire ϵ comme l'énergie d'un lien et r_{eq} comme le diamètre de l'atome.

Cette définition du potentiel interatomique est évidemment très grossière et beaucoup trop simpliste pour la résolution de la plupart des problèmes de la physique

du solide. On sait d'ailleurs que ce potentiel n'est pas approprié dans le cas précis de la modélisation des semi-conducteurs où les liens covalents jouent un rôle important. À sa grande simplicité s'ajoutent toutefois d'autres avantages. Tout d'abord, la quantité très réduite de paramètres facilite l'interprétation des résultats. La grande popularité de ce potentiel est aussi en soi un avantage, puisqu'elle rend la comparaison des résultats beaucoup plus aisée.

Il est important de mentionner que pour un système formé d'une seule espèce d'atomes, le nombre de paramètres est minimal pour des raisons dimensionnelles. ϵ et σ peuvent dans ce cas être vus davantage comme des facteurs qui fixent les échelles de longueur et d'énergie. Dès que plus d'une espèce est présente, plusieurs paramètres arbitraires apparaissent. La généralisation à un système formé de plusieurs espèces d'atomes se fait aisément en spécifiant les paramètres d'interaction entre l'espèce i et l'espèce j (ϵ_{ij} et σ_{ij}). Déjà dans le cas à deux espèces, quatre paramètres deviennent ajustables (en éliminant les deux degrés de liberté qui fixent les échelles). L'ajout de «règles de combinaison» peut réduire encore ce nombre ; citons, par exemple, les règles de Lorentz-Berthelot^[12],

$$\begin{aligned}\sigma_{AB} &= \frac{1}{2}(\sigma_{AA} + \sigma_{BB}), \\ \epsilon_{AB} &= \sqrt{\epsilon_{AA}\epsilon_{BB}}.\end{aligned}$$

De ces deux règles on ne gardera que la première, qui s'explique en voyant les atomes comme des sphères dont l'énergie de liaison est minimale lorsqu'elles sont en contact : deux atomes d'espèce A et B ont donc une distance d'équilibre de $\sigma_{AA}/2 + \sigma_{BB}/2$. La seconde règle ne sera pas appliquée de manière à pouvoir garder ajustable l'adhérence de l'espèce déposée sur le substrat. En définitive, on tire du modèle de potentiel trois paramètres ajustables importants dans cette expérience. Si S dénote l'espèce du substrat et A , l'espèce adsorbée*, on a

1. Le désaccord de maille, α , défini par :

$$\alpha = \frac{\sigma_{AA} - \sigma_{SS}}{\sigma_{SS}}. \quad (2.2)$$

2. L'énergie d'adhérence, définie par la différence $\epsilon_{AA} - \epsilon_{SA}$. Ce paramètre contrôle

*C'est d'ailleurs cette convention qu'on utilise dans tout le reste de ce travail.

le mouillage : l'adsorbat mouille le substrat si $\epsilon_{AA} < \epsilon_{SA}$ (voir la section 3.1 du chapitre 3).

3. Le rapport $\epsilon_{AA}/\epsilon_{SS}$, qui entre en ligne de compte dans le calcul des coefficients d'élasticité des deux espèces.

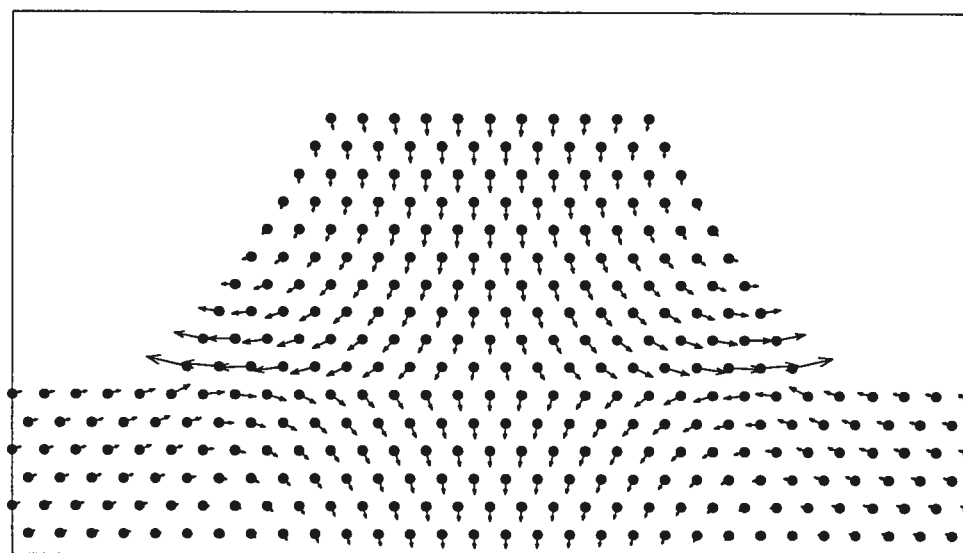
Le désaccord de maille peut être positif ou négatif. S'il est positif, l'îlot a tendance à étirer le substrat sur lequel il se trouve. De même, le substrat agit sur l'îlot le comprimant à sa base. On dit donc que la contrainte sur l'îlot est dans ce cas *compressive*. Dans le cas où $\alpha < 0$, la contrainte est dite *tensile*. La figure 2.1 montre deux îlots, l'un tensile, l'autre compressif, et le déplacement de chaque atome du système. La section suivante explique la méthode de relaxation qui permet le calcul de ce champ de déplacement.

On peut trouver dans la plupart des manuels d'introduction à la physique du solide une description de quelques propriétés du potentiel de Lennard-Jones. On y trouve généralement la distance interatomique d'équilibre et l'énergie de cohésion par particule d'un cristal fcc lorsqu'on tient compte de l'interaction entre tous les voisins, soit $r_{\text{eq}} \approx 1.09\sigma$ et $u_0\epsilon = -8.6\epsilon$. Notons que dans ce travail, on définit l'énergie de cohésion par particule comme $u_0\epsilon$, de sorte que u_0 est une quantité sans unités. Les mêmes calculs peuvent être refaits pour un réseau triangulaire bidimensionnel. Le tableau 2.1 présente ces résultats. On y inclut les valeurs pour différents rayons de coupure r_c du potentiel, puisque la taille finie des systèmes simulés numériquement impose que le potentiel soit coupé à une certaine distance. On trouve en annexe I les calculs qui mènent aux coefficients élastiques d'un tel cristal.

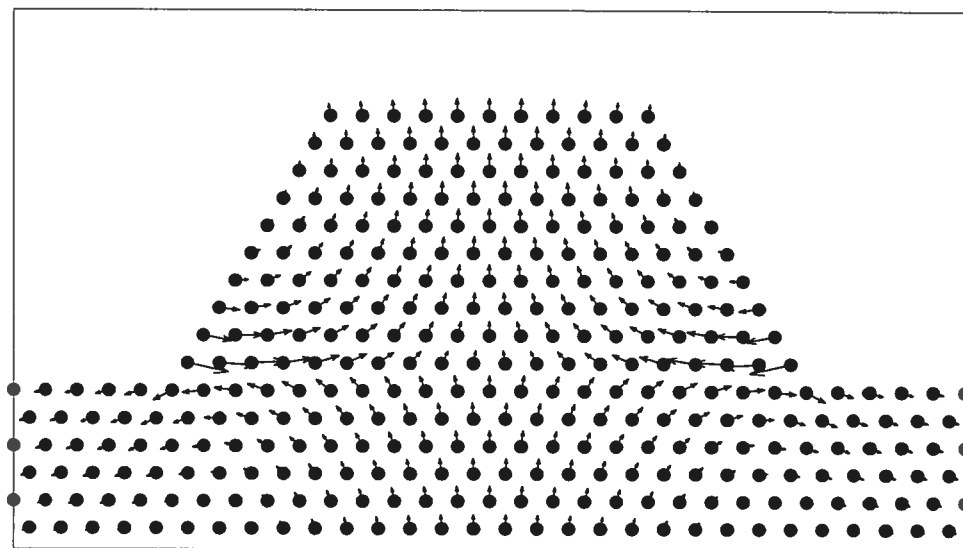
r_c	$r_{\text{eq}} (\sigma)$	u_0
1.00 (1)	1.1225	-3.000
1.73 (2)	1.1159	-3.222
2.00 (3)	1.1132	-3.319
2.65 (4)	1.1122	-3.356
3.00 (5)	1.1119	-3.364
∞	1.1115	-3.382

TAB. 2.1: Distance interatomique et énergie de cohésion par particule d'un cristal Lennard-Jones triangulaire bidimensionnel. Le nombre de voisins pris en compte est placé entre parenthèses à côté du rayon de coupure.

Dans ce travail, on posera toujours $r_{\text{eq}} = 1$ pour le substrat, de sorte que σ_{SS} sera ajusté en conséquence en fonction du rayon de coupure du potentiel.



(a)



(b)

FIG. 2.1: Champ de déplacement calculé à l'aide du modèle Lennard-Jones (a) Tensile ($\alpha = -1\%$); (b) Compressif ($\alpha = 1\%$). Le déplacement réel est environ 30 fois moins important que celui montré par la longueur des flèches.

2.2 La relaxation

La relaxation d'un système physique à température nulle n'est rien d'autre qu'une application du problème plus général de recherche d'un minimum local d'une fonction de plusieurs variables. Il existe plusieurs algorithmes qui s'acquittent de cette tâche. La méthode employée ici est celle des *gradients conjugués*, telle que présentée dans [13]. Cette méthode, qui nécessite que soit calculé le gradient de la fonction, a l'avantage d'être particulièrement efficace lorsque le comportement de la fonction est quadratique dans un assez grand voisinage autour du minimum, ce qui est très souvent le cas pour l'énergie potentielle d'un système d'atomes. On préfère cependant souvent d'autres algorithmes à celui-ci, principalement parce que son implémentation est un peu plus laborieuse.

L'idée générale est assez intuitive. Partant d'un point dans l'espace des coordonnées, on recherche le minimum d'énergie le plus près dans une direction donnée. De ce point, on recommence le processus en choisissant une nouvelle direction de minimisation. Le problème crucial est le choix de cette nouvelle direction. En termes mathématiques, le problème peut être exprimé ainsi. Une fonction à n variables peut être approximée par les premiers termes de sa série de Taylor :

$$f(\mathbf{x}) \approx c - \mathbf{b} \cdot \mathbf{x} + \frac{1}{2} \mathbf{x} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{x}.$$

Partant de \mathbf{x}_0 , on minimise f dans la direction \mathbf{h}_0 , qu'il est naturel de poser égale au gradient de f en ce point, $\nabla f|_{\mathbf{x}_0}$. La minimisation nous mène à un nouveau point \mathbf{x}_1 tel que

$$\mathbf{h}_0 \cdot \nabla f|_{\mathbf{x}_1} = 0.$$

De ce nouveau point, quelle devrait être la nouvelle direction de minimisation \mathbf{h}_1 ? On pourrait simplement poser à nouveau $\mathbf{h}_1 = \nabla f|_{\mathbf{x}_1}$; on risquerait cependant ainsi de gâcher le travail déjà fait dans la direction \mathbf{h}_0 . On choisit donc plutôt une direction telle que ∇f reste nul dans la direction \mathbf{h}_0 . Soit $\delta \mathbf{x}$ un petit déplacement à partir de \mathbf{x}_1 . On a

$$\delta \nabla f = \mathbf{A} \cdot \delta \mathbf{x}.$$

On veut donc que $\delta \mathbf{x}$ soit tel que $\mathbf{h}_0 \cdot \nabla f = 0$ partout le long du chemin de minimisation. La nouvelle direction de minimisation \mathbf{h}_1 est donc telle que :

$$0 = \mathbf{h}_0 \cdot \delta \nabla f = \mathbf{h}_0 \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{h}_1.$$

Deux vecteurs qui répondent à la condition entre \mathbf{h}_0 et \mathbf{h}_1 sont dits conjugués. La méthode des gradients conjugués permet de trouver \mathbf{h}_i à chaque étape, tel que $\mathbf{h}_i \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{h}_j = 0$ pour tout $j < i$. Si f était une fonction quadratique, la minimisation serait nécessairement complétée après n étapes, puisque l'ensemble des vecteurs conjugués serait complet et la minimisation accomplie dans toutes les directions. Dans le cas général, la minimisation nécessite plus de n étapes, mais converge néanmoins très rapidement. Une version de cet algorithme, appelée Fletcher-Reeves, pourrait se résumer ainsi :

- Le point initial \mathbf{x}_0 de l'espace des configurations étant donné, poser $\mathbf{h}_0 = \nabla f|_{\mathbf{x}_0}$.
- Effectuer les étapes suivantes jusqu'à la satisfaction du critère de convergence :
 1. À partir de \mathbf{x}_i , minimiser f dans la direction \mathbf{h}_i . Appeler \mathbf{x}_{i+1} le nouveau point ;
 2. Poser $\mathbf{g}_{i+1} = \nabla f|_{\mathbf{x}_{i+1}}$;
 3. Calculer la quantité γ_i définie par :

$$\gamma_i = \frac{\mathbf{g}_{i+1} \cdot \mathbf{g}_{i+1}}{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_i};$$

4. Poser :

$$\mathbf{h}_{i+1} = \mathbf{g}_{i+1} + \gamma_i \mathbf{h}_i;$$

5. Poursuivre la minimisation dans cette nouvelle direction.

2.3 Contraintes

On verra au prochain chapitre qu'il est nécessaire de connaître l'énergie totale non seulement dans un minimum local d'énergie, mais également le long d'un chemin de diffusion d'un adatome. On doit donc forcer l'adatome visé à quitter sa position

d'équilibre et à remonter une barrière dans une direction donnée tout en laissant les autres atomes relaxer. En bref, il faut ajouter une contrainte au système.

Dans le cas général, une contrainte peut être une fonction dépendant de plusieurs coordonnées d'atomes. Par exemple, pour la transition d'un adatome en direction x , on peut simplement fixer la différence entre les composantes x de la position de l'adatome et de celle de l'atome du substrat situé en-dessous :

$$f(x_{\text{ad}}, x_{\text{sub}}, \xi) = x_{\text{ad}} - x_{\text{sub}} - \xi = 0, \quad (2.3)$$

ξ étant un paramètre ajustable.

Pour appliquer la contrainte adéquatement, on utilise la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Pour simplifier la notation, supposons que tous les atomes ont la même masse et que seules les coordonnées x des k premiers atomes sont touchées par la contrainte. Le lagrangien s'écrit :

$$\mathcal{L} = T - U + \lambda f(x_1, \dots, x_k). \quad (2.4)$$

Le résultat de l'ajout de la contrainte est une modification des forces effectives appliquées sur les atomes :

$$m\ddot{x}_i = F'_i = F_i - \lambda \frac{\partial f}{\partial x_i} \quad \text{si } i \leq k; \quad (2.5)$$

$$m\ddot{x}_j = F'_j = F_j \quad \text{si } j > k, \quad (2.6)$$

où $F_i \equiv -\partial U / \partial x_i$. L'étape suivante, qui peut être la plus ardue, consiste à trouver λ en fonction des F_i et x_i , en résolvant le système d'équations formé des k équations de (2.5) et de la contrainte, $f = 0$. Le système résultant a désormais un degré de liberté de moins, puisque l'une des coordonnées x_i peut être exprimée en fonction des autres à l'aide de la contrainte.

À titre d'exemple, appliquons cette méthode à la contrainte définie par l'équation (2.3) (écrite sous la forme $f(x_1, x_2; \xi) = x_1 - x_2 - \xi = 0$). On trouve :

$$m\ddot{x}_1 = F_1 - \lambda \quad (2.7)$$

$$m\ddot{x}_2 = F_2 + \lambda.$$

Une façon judicieuse de trouver λ à l'aide de la contrainte est de dériver f deux fois par rapport au temps (cette façon de faire est toujours applicable lorsque la contrainte est linéaire dans les positions). On trouve alors que $\ddot{x}_1 = \ddot{x}_2$, d'où on tire que

$$\lambda = \frac{1}{2}(F_1 - F_2). \quad (2.8)$$

Pour trouver l'énergie minimum telle que la contrainte soit respectée, il suffit de relaxer le système en retirant le degré de liberté associé à x_1 (ou x_2). La routine de relaxation trouvera donc le minimum de la fonction à $n-1$ dimension $U(x_1, x_2, \dots) = U(x_2 + \xi, x_2, \dots)$, dont le gradient, de $n-1$ composantes, est $-(F_2 + \lambda, F_3, \dots)$.

Remarque 2.1. On ne fait jamais usage de la dynamique moléculaire (MD) dans ce travail. Pour compléter cette discussion, mentionnons que la méthode exposée ici s'introduit sans plus de difficultés dans un algorithme de MD. À chaque pas, on doit calculer λ et corriger les forces et les positions pour que la contrainte soit respectée. Il peut aussi être utile de savoir que la force de contrainte sur l'atome i (c'est-à-dire la force nécessaire pour maintenir l'atome dans son état contraint) est égale à $\lambda \frac{\partial f}{\partial x_i}$.

CHAPITRE 3

RÉSEAUX STABLES D'ÎLOTS CONTRAINTS

Les causes qui entraînent la formation d'un îlot sur une surface ont été rapidement présentées en introduction. Dans ce chapitre, on trouvera une façon détaillée de déterminer sous quelles conditions un réseau d'îlots est une configuration stable. On présente donc une étude à l'équilibre semblable à celles présentées par Shchukin, Ledentsov, et al.^[6], Daruka et Barabási^[14], Wang, Kratzer, et al.^[15] et Combe, Jensen et Barrat^[7]. L'idée générale du traitement qui sera présenté est très semblable à celle de ce dernier article. Mentionnons toutefois que nous n'avons tiré de ces études aucune des équations présentées dans ce chapitre (à quelques exceptions près, mentionnés dans le texte). Ainsi, les développements mathématiques du modèle ainsi que les résultats auxquels ils mènent sont des apports originaux.

On cherche la différence d'énergie entre un système constitué d'îlots également espacés et un système formé d'une couche uniforme de même volume et collée au substrat :

$$\Delta E = E_{\text{îlot}} - E_{\text{couche}}. \quad (3.1)$$

Les îlots sont supposés de forme trapézoïdale, avec les facettes latérales inclinées de $\frac{\pi}{3}$ par rapport à l'axe horizontal, de façon à avoir une surface du même type que celle du substrat et du dessus de l'îlot (cf. figure 3.1).

Les paramètres dont dépend la différence d'énergie sont les suivants :

- α , le désaccord de maille ;
- ϵ_{SS} , l'énergie de liaison entre les atomes du substrat ;
- ϵ_{AA} , l'énergie de liaison entre les atomes de l'adsorbat ;
- ϵ_{SA} , l'énergie de liaison entre un atome du substrat et un atome de l'adsorbat ;
- θ , le taux de couverture (la quantité d'atomes déposés), exprimée en nombre de couches ;
- h , la hauteur de l'îlot, exprimée en nombre de couches ;
- L , la largeur de la base de l'îlot ;

- z , l'épaisseur de la couche de mouillage, exprimée en nombre de couches ;
- d , la distance entre le centre de deux îlots contigus ;

Les quatre premiers paramètres sont décrits en détail dans la section 2.1. Comme on le mentionne dans cette section, l'un des ϵ peut être fixé pour déterminer l'échelle d'énergie. Les cinq autres paramètres décrivent la géométrie du système (cf. figure 3.1). À l'échelle atomique, ces paramètres sont des entiers. Pour faciliter l'analyse, on les supposera réels. Le choix de poser z en nombre de couches (et toute autre variable dénotant la composante verticale de la position d'un adatome) allège le traitement mathématique en éliminant plusieurs facteur $\sqrt{3}/2$. De plus, le volume par atomes est égal à 1 dans ces unités.

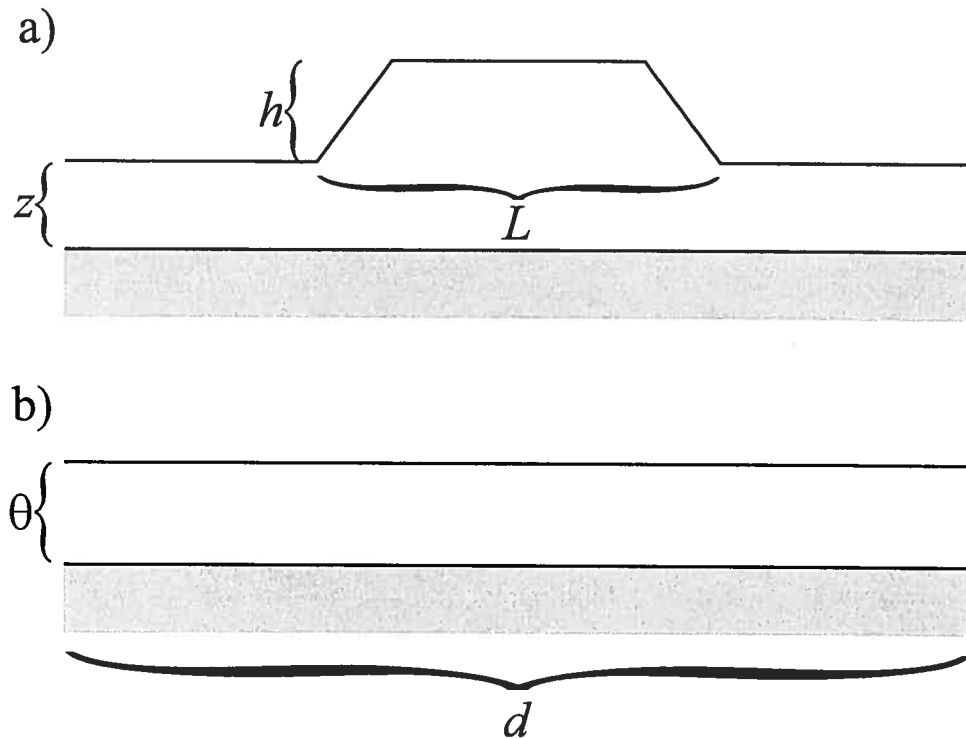


FIG. 3.1: Géométrie du système (a) avec îlot et (b) sans îlot.

On veut trouver la différence d'énergie entre une section de largeur d de ces deux systèmes. On s'assure que le nombre d'atomes soit le même entre les deux systèmes. Le nombre d'atomes dans un îlot de dimensions $h \times L$ est $L + (L-1) + \dots + (L-h+1) = hL - (1 + 2 + \dots + h-1) = h[L - (h-1)/2]$. La condition à respecter sera donc :

$$\theta d = z d + h [L - (h-1)/2]. \quad (3.2)$$

Dans les calculs qui suivent, on supposera cependant que les composantes du système (îlots, couche de mouillage, substrat) sont faits d'un milieu continu. Il sera donc plus approprié de poser l'égalité des volumes. Comme l'aire d'un trapèze de dimensions $L \times \frac{\sqrt{3}}{2}h$ est $\frac{\sqrt{3}}{2}h(L - h/2)$, l'équation (3.2) sera approximée par* :

$$\theta d = zd + h(L - h/2). \quad (3.3)$$

Cette contrainte réduit à quatre le nombre de degrés de liberté de la géométrie de la surface. Comme le désaccord de maille (α), les énergies de liaison (ϵ_{SS} , ϵ_{SA} et ϵ_{AA}) et le taux de couverture (θ) sont fixés par l'expérience, il faut trouver le minimum de ΔE pour les trois paramètres restants, soit la hauteur de l'îlot, h , sa largeur, L , et l'épaisseur de la couche de mouillage, z .

Jusqu'ici, la description du problème est très semblable à celle faite par Combe, Jensen et Barrat^[7]. Les composantes de l'énergie incluses dans ΔE sont aussi les mêmes que dans cet article : on considère l'énergie élastique, l'énergie de surface, et l'énergie d'interaction entre les îlots :

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{\text{élastique}}^{\text{îlot}} + E_{\text{surface}}^{\text{îlot}} + E_{\text{interaction}}^{\text{îlot}} - E_{\text{élastique}}^{\text{couche}} - E_{\text{surface}}^{\text{couche}} \\ &= (E_{\text{élastique}}^{\text{îlot}} - E_{\text{élastique}}^{\text{couche}}) + (E_{\text{surface}}^{\text{îlot}} - E_{\text{surface}}^{\text{couche}}) + E_{\text{interaction}}^{\text{îlot}} \\ &= \Delta E_{\text{élastique}} + \Delta E_{\text{surface}} + E_{\text{interaction}}^{\text{îlot}} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Les sections qui suivent s'affairent à la définition des termes de l'équation (3.4). Dans la poursuite de l'objectif déjà énoncé en introduction, on tente d'ajuster le modèle analytique au modèle Lennard-Jones le plus précisément possible.

La première section de ce chapitre présente les calculs d'énergie de surface. La deuxième section modélise les déformations élastiques et les variations d'énergie qui y sont associées (relaxation, interaction entre îlots). Les résultats sont présentés en troisième section.

*Comme z and θ sont aussi multipliés par $\frac{\sqrt{3}}{2}$ dans cette équation, ce facteur se simplifie.

3.1 Énergie de surface, énergie d'interface

Si on supposait que chaque atome n'interagit qu'avec ses plus proches voisins, le paramètre ϵ_{SA} n'affecterait que les adatoms directement en contact avec le substrat. L'interaction avec les voisins plus lointains doit toutefois être considérée puisqu'on observe fréquemment la formation de couches de mouillage formées de plusieurs couches atomiques. On s'attend tout de même à ce que l'effet du substrat diminue rapidement avec la hauteur. Les calculs présentés en annexe II indiquent qu'on doit s'attendre à ce que l'énergie d'adsorption d'un atome à une distance z_{ad} du substrat soit égale à :

$$E_{ad}(z_{ad}) = E_{ad}^0 + (\epsilon_{AA} - \epsilon_{SA})\eta(z_{ad}), \quad (3.5)$$

où E_{ad}^0 est l'énergie d'adsorption dans le cas $\epsilon_{SA} = \epsilon_{AA}$ (la condition $\epsilon_{SA} = \epsilon_{AA}$ indique que les adatoms ne font aucune distinction entre les atomes du substrat et les atomes de l'adsorbat). Pour être cohérent avec la définition de la hauteur d'un îlot, on exprimera z_{ad} en nombre de couches, de sorte que la distance réelle en z aux atomes du substrat est $\frac{\sqrt{3}}{2}z_{ad} \approx .866z_{ad}$. La fonction $\eta(z_{ad})$ est une fonction qui tend vers 0 à un rythme déterminé par une longueur caractéristique z_0 (aussi mesurée en nombre de couches). L'annexe II indique la forme exacte de la fonction η . Comme elle implique la somme des contributions de tous les atomes du substrat, on préfère lui substituer une fonction plus simple, par ailleurs utilisée par Combe et al.^[7]. On donne donc à η une forme exponentielle :

$$\eta(z_{ad}) = Ae^{-z_{ad}/z_0}. \quad (3.6)$$

Cherchons d'abord l'énergie d'adsorption d'un îlot de N atomes de même espèce que le substrat (type S). Supposons pour l'instant que la forme de l'îlot n'est pas contrainte à la forme trapézoïdale présentée en début de chapitre. On donne à l'îlot une largeur L et on dénote par $\tilde{h}(x)$ la hauteur (en nombre de couches) de l'îlot au point x . La figure 3.2 montre un exemple d'un tel îlot. L'énergie associée à cet îlot a une composante volumique et une composante surfacique. La contribution volumique est simplement $Vu_0\epsilon_{SS}$, où V est le volume de l'îlot et $u_0\epsilon_{SS}$ est l'énergie de cohésion par atome, et la contribution surfacique est un terme proportionnel à

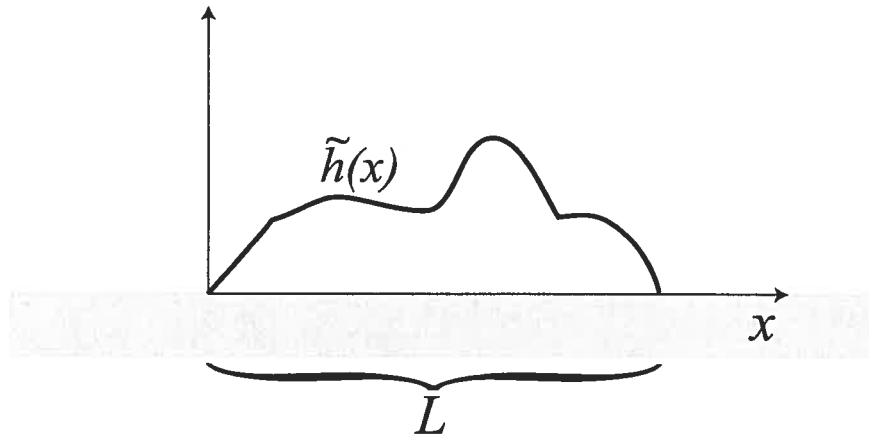


FIG. 3.2: Exemple d'îlot quelconque pour le calcul de l'énergie de surface

l'augmentation de surface. En définissant γ_{SS} comme la densité d'énergie de surface et \tilde{L} comme la longueur du périmètre libre de l'îlot, on peut écrire que l'énergie d'adsorption de l'îlot est donnée par :

$$E_{SS}^{\text{îlot}} = Vu_0\epsilon_{SS} + (\tilde{L} - L)\gamma_{SS}.$$

\tilde{L} dépend de la forme de l'îlot et est naturellement exprimé en terme d'intégrale de surface. On peut cependant trouver cette longueur en fonction de $\tilde{h}(x)$. Comme $\tilde{h}(x)$ est exprimée en nombre de couches, la hauteur réelle de l'îlot est $\frac{\sqrt{3}}{2}\tilde{h}(x)$. On a donc :

$$\tilde{L} = \int ds = \int \sqrt{dy^2 + dx^2} = \int \sqrt{(dy/dx)^2 + 1} dx = \int \sqrt{\frac{3}{4} [\tilde{h}'(x)]^2 + 1} dx,$$

d'où

$$E_{SS}^{\text{îlot}} = \int_0^L \left[\tilde{h}(x)u_0\epsilon_{SS} + \left(\sqrt{\frac{3}{4} [\tilde{h}'(x)]^2 + 1} - 1 \right) \gamma_{SS} \right] dx \quad (3.7)$$

On cherche maintenant l'énergie d'adsorption du même îlot en supposant qu'il est constitué d'atomes de type A . L'équation (3.5) nous informe, non seulement que les termes de l'équation (3.7) seront encore présents (en remplaçant ϵ_{SS} et γ_{SS} par ϵ_{AA} et γ_{AA}), mais aussi qu'il faudra ajouter la contribution à longue portée de l'énergie d'interface, donnée par (3.6). Afin de trouver cette contribution pour l'îlot

entier, on fait la somme sur chaque atome qui le constitue. Pour garder la forme de l'îlot quelconque, on calcule la contribution d'une colonne d'atomes situés en x , ce qui correspond à une colonne de largeur 1 et de hauteur $\tilde{h}(x)$. $\tilde{h}(x)$ est aussi le nombre d'atomes qui font partie de cette colonne. On a donc :

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{\tilde{h}(x)} A e^{-j/z_0} &= A e^{-1/z_0} \sum_{j=0}^{\tilde{h}(x)-1} (e^{-1/z_0})^j \\ &= \frac{A}{(e^{1/z_0} - 1)} \left(1 - e^{-\tilde{h}(x)/z_0}\right) \\ &\equiv B \left(1 - e^{-\tilde{h}(x)/z_0}\right). \end{aligned} \quad (3.8)$$

L'énergie d'adsorption d'un îlot de type A peut donc être écrite :

$$\begin{aligned} E_{AA}^{\text{îlot}} = \int_0^L \left[\tilde{h}(x) u_0 \epsilon_{AA} + \left(\sqrt{\frac{3}{4} [\tilde{h}'(x)]^2 + 1} - 1 \right) \gamma_{AA} + \right. \\ \left. B(\epsilon_{AA} - \epsilon_{SA}) \left(1 - e^{-\tilde{h}(x)/z_0}\right) \right] dx. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Pour trouver les paramètres B et z_0 , on applique cette équation au calcul de l'énergie d'adsorption de θ couches uniformes. Dans cette situation, $\tilde{h}(x) = \theta$ est une constante et x varie de 0 à d , la largeur du substrat. Avec $\tilde{h}'(x) = 0$, la différence d'énergie entre un système avec une couche de type A et un système avec une couche de type S devient :

$$\begin{aligned} E_{AA}^{\text{couche}} - E_{SS}^{\text{couche}} &= \int_0^d [\theta u_0 (\epsilon_{AA} - \epsilon_{SS}) + B(\epsilon_{AA} - \epsilon_{SA}) (1 - e^{-\theta/z_0})] dx \\ &= d [\theta u_0 (\epsilon_{AA} - \epsilon_{SS}) + B(\epsilon_{AA} - \epsilon_{SA}) (1 - e^{-\theta/z_0})]. \end{aligned} \quad (3.10)$$

On trouve facilement les paramètres B et z_0 en ajustant cette équation au modèle Lennard-Jones. On a trouvé (voir annexe III.1) :

$$B = 2.50, \quad z_0 = 0.39. \quad (3.11)$$

Daruka et Barabási^[14] fixent z_0 à 1. Dans l'article de Combe, Jensen et Barrat^[7], on dit que z_0 est typiquement compris entre 1 et 5. Cette différence, on le verra plus loin, a des conséquences très importantes sur le comportement du système.

Il reste à définir les densités d'énergie de surface, γ_{SS} et γ_{AA} . Pour un solide

bidimensionnel Lennard-Jones, cette énergie est égale à la somme des liens non-satisfaits d'un atome de surface ; dans le cas à un voisin, on a $\gamma = 2 \times \epsilon/2 = \epsilon$. Pour un plus grand nombre de voisins, on peut écrire, en général, $\gamma = C\epsilon$. On a donc

$$\begin{aligned}\gamma_{SS} &= C\epsilon_{SS} \\ \gamma_{AA} &= C\epsilon_{AA} \\ \gamma_{SA} &= C(\epsilon_{SS} + \epsilon_{AA} - 2\epsilon_{SA}).\end{aligned}\tag{3.12}$$

Lorsque l'épaisseur de l'adsorbat est très grande, l'énergie totale est égale à la somme de l'énergie d'interface et de l'énergie de surface. On peut donc écrire :

$$\begin{aligned}B(\epsilon_{AA} - \epsilon_{SA}) (1 - e^{-\theta/z_0}) &\underset{\theta \rightarrow \infty}{=} B(\epsilon_{AA} - \epsilon_{SA}) \\ &= \gamma_{SA} + \gamma_{AA} - \gamma_{SS},\end{aligned}$$

et puisque $\gamma_{SA} + \gamma_{AA} - \gamma_{SS} = 2C(\epsilon_{AA} - \epsilon_{SA})$, on conclut que $B = 2C$.

On est maintenant prêt à calculer le terme $\Delta E_{\text{surface}}$ [éq. (3.4)]. Dans le cas qui nous intéresse, la fonction $\tilde{h}(x)$ est donnée par :

$$\tilde{h}(x) = z + \begin{cases} 0 & \text{si } x < 0 \text{ ou } x > L \\ 2x & \text{si } 0 < x < h/2 \\ h & \text{si } h/2 < x < L - h/2 \\ 2(L - x) & \text{si } L - h/2 < x < L \end{cases}\tag{3.13}$$

On intègre et on arrive finalement à :

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{surface}} &= 2C(\epsilon_{AA} - \epsilon_{SA}) \left[d - (d - L + z_0)e^{-z/z_0} - (L - h - z_0)e^{-(h+z)/z_0} \right. \\ &\quad \left. - d(1 - e^{-\theta/z_0}) \right] + C\epsilon_{AA}h.\end{aligned}\tag{3.14}$$

À titre de vérification, on présente en annexe (section III.2) une comparaison entre cette équation et quelques simulations numériques.

3.2 L'élasticité

Dans cette longue section, on s'attaque aux variations de l'énergie totale dues à l'élasticité. On cherchera d'abord l'énergie d'interaction entre deux îlots, puis on s'attaquera à l'énergie élastique de l'îlot lui-même. Le but est le même que celui de la section précédente : trouver une expression de l'énergie en fonction des paramètres énumérés au début de ce chapitre.

3.2.1 L'énergie d'interaction

Une partie du chemin a été faite à la fin de la section 1.2. On sait déjà, en effet, que l'énergie d'interaction pourra être exprimée à l'aide de l'équation (1.31). Puisqu'on cherche l'énergie d'interaction d'un réseau périodique d'îlots, on doit cependant faire la somme sur tous les voisins d'un îlot donné :

$$E_{\text{interaction}}^{\text{îlot}} = \sum_{\substack{j=-\infty \\ j \neq 0}}^{\infty} E^{(\text{int})}(j d). \quad (3.15)$$

Cette expression est exacte mais inutilisable puisqu'on ne peut simplifier cette somme. On pourrait la tronquer à une certaine distance, mais on choisit plutôt de remplacer $E^{(\text{int})}$ par les quelques premiers termes de sa série asymptotique. En gardant les trois premiers termes, on trouve [éq. (1.32)] :

$$\begin{aligned} E_{\text{interaction}}^{\text{îlot}} &\approx \frac{k^2 a^4}{2\mu} \sum_{\substack{j=-\infty \\ j \neq 0}}^{\infty} \left[\frac{2a^2}{3\pi} (j d)^{-2} + \frac{4a^4}{5\pi} (j d)^{-4} + \frac{48a^6}{35\pi} (j d)^{-6} \right] \\ &= \frac{k^2 a^4}{\mu} \left[\frac{2a^2}{3\pi} d^{-2} \left(\sum_{j=1}^{\infty} j^{-2} \right) + \frac{4a^4}{5\pi} d^{-4} \left(\sum_{j=1}^{\infty} j^{-4} \right) + \frac{48a^6}{35\pi} d^{-6} \left(\sum_{j=1}^{\infty} j^{-6} \right) \right] \\ &= \frac{k^2 a^4}{\mu} \left[\frac{\pi a^2}{9} d^{-2} + \frac{2\pi^3 a^4}{225} d^{-4} + \frac{16\pi^5 a^6}{11025} d^{-6} \right]. \quad (3.16) \end{aligned}$$

Pour arriver à l'équation (1.31), on a supposé que le champ de déplacement dans le substrat causé par un îlot de largeur $2a$ est à peu près égal à celui produit par une distribution linéaire de force, (1.28). Cette approche est différente de celle communément employée dans la littérature. La figure 3.3 montre que le modèle s'avère assez juste dans le cas où le rapport h/L est assez grand mais devient beaucoup moins fiable pour un îlot formé de quelques très longues couches. Ce désaccord a

cependant peu de conséquence puisque les îlots très plats déforment beaucoup moins le substrat que les îlots plus épais.

Adoptons ce modèle pour le champ de déplacement du substrat et pour l'énergie d'interaction. La seule inconnue est k , l'amplitude de la force appliquée par l'îlot sur le substrat. Il est vraisemblable que k soit une fonction des paramètres définis au début de ce chapitre. Comme l'amplitude du champ de déplacement est aussi proportionnelle à k [(1.29)], il suffit de trouver cette amplitude pour déterminer k . Au chapitre 1, on avait réécrit $u_x(x) = a\tilde{u}(x/a)$. $\tilde{u}(\xi)$ est défini par l'équation (1.30) qu'on écrit maintenant sous la forme :

$$\tilde{u}(\xi) = \kappa \left(2\xi + (1 - \xi^2) \log \left| \frac{1 + \xi}{1 - \xi} \right| \right), \quad (\xi = x/a = 2x/L). \quad (3.17)$$

On a posé $\kappa = \frac{3ka}{8\pi\mu_S}$, une nouvelle définition de l'amplitude du champ de déplacement, plus pratique que k puisque sans unité[†].

On s'apprête donc à rechercher κ , l'amplitude du champ de déplacement d'un îlot placé sur le substrat. Cette tâche n'est pas aisée et vaut bien une nouvelle section.

3.2.2 Le champ de déplacement du substrat

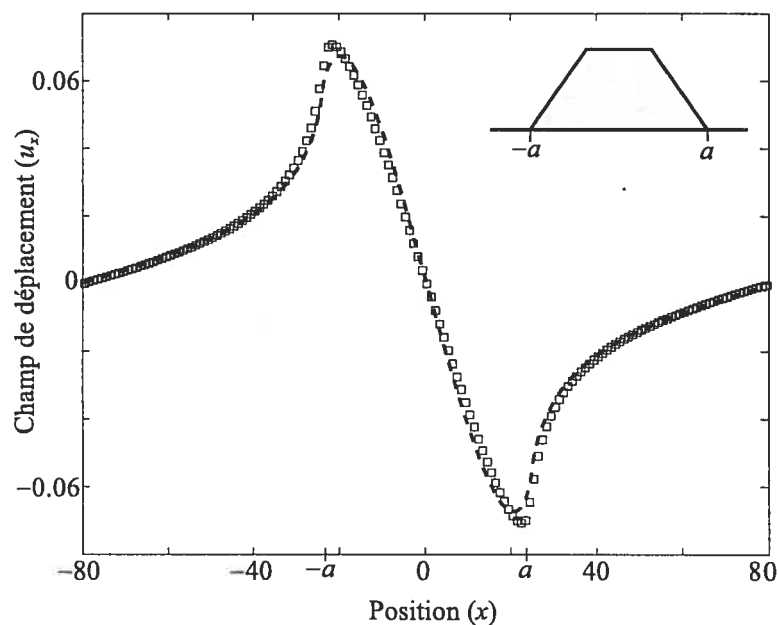
L'amplitude à déterminer est fonction de α , μ_S , μ_A , h et L . Pour rester cohérent avec la théorie linéaire de l'élasticité, on peut immédiatement poser

$$\kappa(\alpha, \mu_S, \mu_A, L, h) = \alpha \kappa'(\mu_A, \mu_A, L, h). \quad (3.18)$$

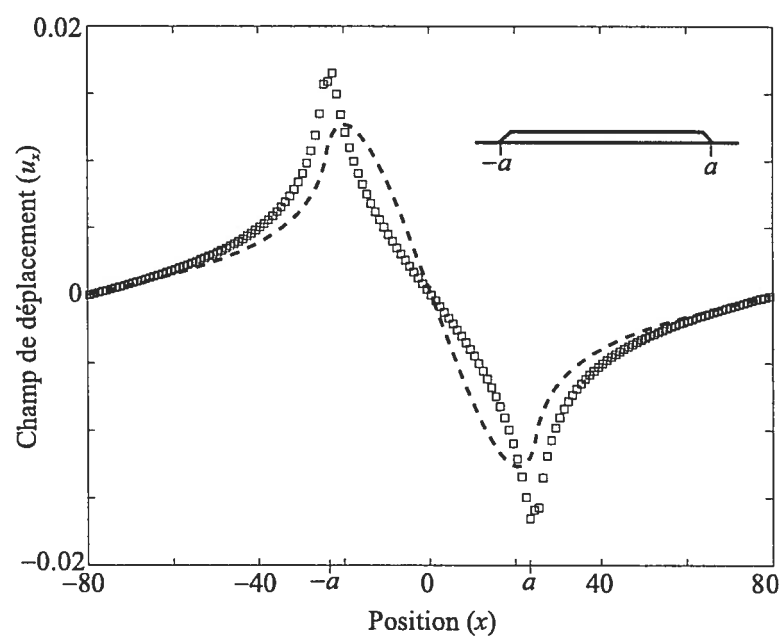
On peut passer un second filtre pour se débarrasser des paramètres de Lamé. Comme, en général, μ_A et μ_S seront du même ordre de grandeur, on n'a pas recherché à modéliser précisément la dépendance de κ sur ces termes. On propose

$$\kappa'(\mu_S, \mu_A, L, h) = \frac{\mu_A}{\mu_A + \mu_S} \kappa''(L, h). \quad (3.19)$$

[†]L'indice S de μ_S rappelle que le paramètre de Lamé μ est bien celui du substrat (voir le premier chapitre et l'annexe I pour plus de détails sur les coefficients d'élasticité).



(a)



(b)

FIG. 3.3: Comparaison entre le champ de déplacement en x de la première couche du substrat du modèle Lennard-Jones (carrés) et du champ théorique donné par l'équation (1.30) (trait plein). Dans les deux cas, α est négatif (contrainte tensile sur les îlots). L'amplitude des courbes est ajustée par moindres carrés et les deux axes sont en unités de distances interatomiques (a) $h/L = .75$; (b) $h/L = .021$.

On s'assure ainsi de respecter les trois cas limites importants :

$$\begin{aligned}\mu_S \gg \mu_A &\implies \kappa' \rightarrow 0 \\ \mu_S \ll \mu_A &\implies \kappa' \rightarrow \kappa'' \\ \mu_S = \mu_A &\implies \kappa' = \frac{1}{2}\kappa''\end{aligned}$$

Le premier cas indique qu'un substrat beaucoup plus rigide que l'adsorbat ne sera pratiquement pas déformé. Le deuxième cas représente la situation inverse, *i.e.* la couche supérieure du substrat adoptera le désaccord de maille de l'îlot sans que celui-ci soit déformé, alors que le troisième cas traite la situation intermédiaire.

Il ne reste plus qu'à trouver $\kappa''(L, h)$. Considérons d'abord le cas où $h \gg 1$, $L \rightarrow \infty$ et $\mu_S = \mu_A$. Ce cas illustre une situation où une épaisse couche recouvre le substrat en entier. Comme les paramètres de Lamé sont égaux, la couche déposée et le substrat sont interchangeables. Ainsi, par symétrie, on devrait avoir $\partial_x u_x = u_{xx} = \alpha/2$. Ou encore :

$$\begin{aligned}\alpha/2 &= \lim_{a \rightarrow \infty} \partial_x a \tilde{u}(x/a) \\ &= \tilde{u}'(0) \\ &= 4\kappa \\ &= 2\alpha\kappa''\end{aligned}\tag{3.20}$$

Et comme $0 < u_{xx} < \alpha$, on en conclut que $\kappa''(L, h)$ sera contraint entre 0 et $\frac{1}{4}$.

Jusqu'à maintenant, on est parvenu à raffiner graduellement la définition de l'amplitude du champ de déplacement simplement grâce à des raisonnements plutôt généraux. Après avoir tiré toute cette sève théorique, la saison tire cependant à sa fin ; la même démarche ne sera plus suffisante pour l'obtention d'une forme analytique pour $\kappa''(L, h)$. Une dernière récolte est toutefois possible. Le système, s'il était traité comme un milieu continu, devrait être globalement invariant d'échelle. Dans cette situation, on devrait avoir $\kappa''(L, h) = \kappa''(h/L)$. Comme cette invariance disparaît à l'échelle atomique, on s'attend tout de même à avoir un terme fonction de l'échelle de longueur, disons L , dont la variation devient faible quand L est grand. Le rapport d'aspect h/L a néanmoins une grande importance, puisqu'on s'attend à ce que $\kappa''(L, h)$ atteigne sa valeur maximale lorsque $h/L \rightarrow 1$.

Comme on l'a fait remarquer plus tôt, ces conditions sont loin d'être suffisantes pour en tirer une forme analytique exacte. On pose donc une forme fonctionnelle qu'il faut vérifier à l'aide de données numériques et dont les paramètres doivent être ajustés. Par observation de ces données, il nous a semblé que la forme la plus simple (*i.e.* qui comporte le moins de paramètres ajustables) est :

$$\kappa''(L, h) = \frac{1}{4} [1 - \exp(-a_1 L + a_2)] [1 - \exp(-b_1 h/(L - h) + b_2)]. \quad (3.21)$$

Le coefficient $1/4$ vient du cas limite (3.20). Le premier terme est lié à la disparition de l'invariance d'échelle pour de petits îlots et tend donc rapidement vers 1 lorsque L devient grand. Le second terme donne la dépendance de κ'' en h/L . Deux raisons appuient le choix du rapport $h/(L-h)$ plutôt que h/L dans la fonction exponentielle. D'une part, on a constaté que les données sur lesquelles sont ajustés les paramètres a_1, a_2, b_1, b_2 collent mieux à cette fonction. D'autre part, $L - h$ est précisément la longueur de la couche supérieure de l'îlot, ce qui permettra un traitement «par couche» qui sera utile au chapitre suivant.

On présente en annexe (section III.3) les calculs numériques qui mènent à la détermination des paramètres. Ces paramètres, sans unités, sont :

$$a_1 = 12.6/r_{\text{eq}}, \quad a_2 = .028, \quad b_1 = .033, \quad b_2 = -1.35,$$

où r_{eq} est la distance interatomique, égale à 1 dans ce travail. En recollant ensemble tous les morceaux, on arrive à :

$$\kappa = \frac{\alpha}{4} \frac{\mu_A}{\mu_A + \mu_S} [1 - \exp(-a_1 L + a_2)] [1 - \exp(-b_1 h/(L - h) + b_2)]. \quad (3.22)$$

3.2.3 Énergie élastique

Calculons finalement les deux termes d'énergie élastique de l'équation (3.4). L'énergie élastique de la couche uniforme est un cas classique de la théorie de l'élasticité : la couche est soumise à une compression ou une dilatation uniforme α dans la direction x et est libre de relaxer dans la direction z . L'énergie par unité

de volume[†] est :

$$\frac{dE_{\text{élastique}}^{\text{couche}}}{dV} = \frac{1}{2}E_A\alpha^2,$$

où $E_A = \frac{8}{3}\mu_A$ est le module de Young de la couche (voir annexe I). Le volume d'une portion de largeur d de la couche est $\frac{\sqrt{3}}{2}\theta d$. On a donc :

$$E_{\text{élastique}}^{\text{couche}} = \frac{2}{\sqrt{3}}\mu_A\alpha^2\theta d. \quad (3.23)$$

Le cas de l'îlot est plus compliqué. Comme dans le cas du champ de déplacement, on ne connaît aucune solution analytique au problème de l'énergie élastique d'un îlot contraint. La forme la plus générale pour cette énergie peut s'écrire :

$$E_{\text{élastique}}^{\text{îlot}} = \frac{1}{2}E_A\alpha^2v(L, h), \quad (3.24)$$

où $v(L, h)$ est une fonction à déterminer et ayant les unités d'un volume ; une analyse d'échelle permet donc de réduire la recherche puisqu'on doit avoir $v(kL, kh) = k^2v(L, h)$. Dans plusieurs études, on propose donc une expression de la forme :

$$E_{\text{élastique}}^{\text{îlot}} = \frac{1}{2}E_A\alpha^2R(r)V, \quad (3.25)$$

où V est le volume de l'îlot, $r = h/L$ et $R(r)$ est une fonction comprise entre 0 et 1. Dans ce travail, on a préféré écrire $v(L, h) = L^2\tilde{v}(h/L)$. Ce choix se base uniquement sur l'observation des données tirés du modèle Lennard-Jones (voir la section III.4 en annexe). Pour une largeur d'îlot donnée, on s'attend à ce que l'énergie élastique augmente, mais de moins en moins à mesure que la hauteur de l'îlot augmente. On a donc comparé aux données numériques la forme (strictement empirique) suivante :

$$v(L, h) = c_1L^2 [1 - \exp(-c_2h/(L - h))], \quad (3.26)$$

c_1 et c_2 étant deux paramètres ajustables. On peut éliminer l'un de ces paramètres en considérant la limite $h/L \rightarrow 0$ en maintenant h constant. Cette limite d'un îlot infiniment large et de hauteur h est identique au cas d'une couche uniforme, dont

[†]Le « volume » d'un système bidimensionnel est en fait une surface. On utilise le terme volume pour éviter la confusion avec l'énergie de surface.

on connaît l'énergie [équation (3.23)]. Utilisons $L = h/r$ et cherchons l'énergie par unité de longueur lorsque $r \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{E_{\text{élastique}}^{\text{flot}}}{L} &= \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{2} E_A \alpha^2 c_1 \frac{h}{r} [1 - \exp(-c_2 r / (1 - r))] \\ &= \frac{1}{2} E_A \alpha^2 h c_1 c_2. \end{aligned} \quad (3.27)$$

En comparant cette expression à l'équation (3.23), on trouve $c_1 = \frac{\sqrt{3}}{2c_2}$. Ainsi, en laissant tomber l'indice de c_2 , on arrive à

$$E_{\text{élastique}}^{\text{flot}} = \frac{1}{2} E_A \alpha^2 \left[\frac{\sqrt{3} L^2}{2 c} (1 - \exp(-ch / (L - h))) \right]. \quad (3.28)$$

Le paramètre ajustable restant a été obtenu numériquement : $c = 13.5$ (voir annexe III). Notons par ailleurs que cette équation peut être réécrite sous la forme (3.25) en se rappelant que $V = \frac{\sqrt{3}}{2} h(L - h/2) = \frac{\sqrt{3}}{2} L^2 r(1 - r/2)$. On trouve alors :

$$R(r) = \frac{1}{cr(1 - r/2)} [1 - \exp(-cr / (1 - r))]. \quad (3.29)$$

3.2.4 Vérification

On a maintenant défini tous les termes de l'équation (3.4) en fonction des paramètres définis en début de chapitre. Comme les calculs ont été faits par morceaux, il est bon de tout réunir pour s'assurer de la validité du modèle développé.

Points	α (%)	ϵ_{SA}	ϵ_{AA}	θ	h	L	z
A	3	1.0	1.0	3	9	30	2
B	3	1.2	1.0	3	9	30	2
C	3	1.2	1.0	3	9	30	0
D	3	1.2	1.0	3	21	30	0
E	5	1.2	1.0	3	21	30	0
F	5	1.2	1.0	1	21	30	0
G	5	1.2	0.8	1	21	30	0

TAB. 3.1: Liste des points explorés pour la vérification de ΔE . On a mis en gras chaque élément différent de celui sur la ligne précédente.

Ainsi, avant de passer aux résultats, on fait une dernière comparaison entre le modèle analytique et le modèle Lennard-Jones. ΔE dépend de 7 paramètres

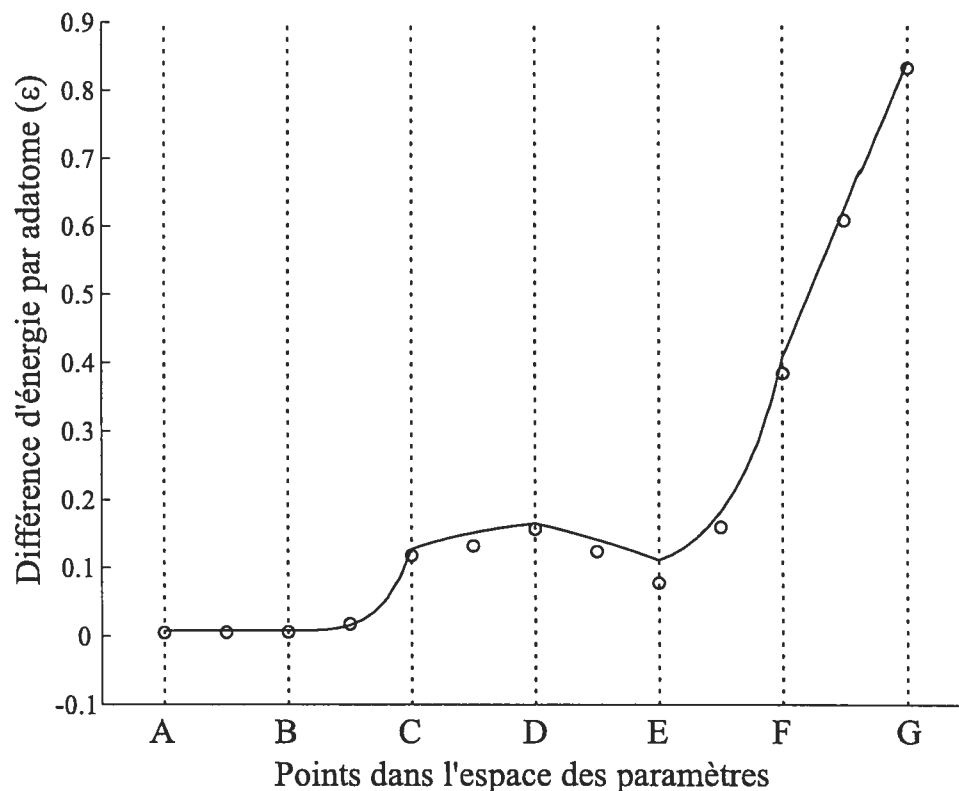


FIG. 3.4: Vérification du modèle analytique. À la manière d'un diagramme de bande, chaque segment (AB, BC, ...) correspond à la variation d'un seul paramètre. Le trait continu donne la différence d'énergie par atome évaluée à l'aide du modèle analytique. Les points sont les résultats des simulations numériques. Ceux aux extrémités de chaque segment sont décrits dans le tableau 3.1. Les points intermédiaire sont évalués pour la valeur médiane du paramètre qui varie.

indépendants[§]. Vu la taille de l'espace des paramètres, on choisit de suivre un chemin formé de six segments où on ne fait varier qu'un seul paramètre à la fois. Les simulations sont faites pour 13 jeux de paramètres différents. La liste de sept de ces points est dans le tableau 3.1. Chacun des six autres points a été évalué à mi-chemin sur l'un des segments. Les résultats sont présentés sur la figure 3.4.

[§]On a énuméré 9 paramètres au début de ce chapitre, mais le nombre de paramètres indépendants tombe à 7 en fixant $\epsilon_{SS} = 1$ et en appliquant la contrainte sur le volume [(3.3)].

3.3 Résultats et analyse

3.3.1 ΔE

Dans les deux sections qui précèdent, on a construit un modèle analytique donnant la différence d'énergie entre deux systèmes de largeur d , l'un comportant un îlot et une couche de mouillage, l'autre une couche uniforme. Résumons ici ce qu'on a obtenu en réécrivant d'abord l'équation (3.4) :

$$\Delta E = \Delta E_{\text{surface}} + \Delta E_{\text{élastique}} + E_{\text{interaction}}, \quad (3.30)$$

où :

$$\Delta E_{\text{surface}} = 2C(\epsilon_{AA} - \epsilon_{SA}) \left[d - (d - L + z_0)e^{-z/z_0} - (L - h - z_0)e^{-(h+z)/z_0} - d(1 - e^{-\theta/z_0}) \right] + C\epsilon_{AA}h; \quad (3.31)$$

$$\Delta E_{\text{élastique}} = \frac{2}{\sqrt{3}}\mu_A\alpha^2 \left[\frac{L^2}{c} (1 - \exp(-ch/(L-h))) - (\theta - z)d \right]; \quad (3.32)$$

$$E_{\text{interaction}} = \frac{64\pi^2 a^2 \mu_S}{9} \left[\frac{\alpha}{4} \frac{\mu_A}{\mu_A + \mu_S} (1 - \exp(-a_1 L + a_2)) (1 - \exp(-b_1 h/(L-h) + b_2)) \right]^2 \times \left[\frac{\pi a^2}{9} d^{-2} + \frac{2\pi^3 a^4}{225} d^{-4} + \frac{16\pi^5 a^6}{11025} d^{-6} \right]. \quad (3.33)$$

Ces trois équations sont soumises à la contrainte sur le volume $(\theta - z)d = h(L - h/2)$. Notons que la dépendance de ces termes sur le désaccord de maille est quadratique : selon ce modèle, le signe de α n'a ici aucune importance.

La lourdeur de ces termes rend leur interprétation malaisée. On peut montrer que $\Delta E_{\text{élastique}}$ est toujours négatif ; du point de vue de l'élasticité, la formation d'îlots est toujours favorable à une couche uniforme. Le terme de surface est certainement le plus délicat : il peut être négatif ou positif, dépendant du signe de $\epsilon_{AA} - \epsilon_{SA}$. Quand $\epsilon_{SA} < \epsilon_{AA}$, les adatoms sont enclins à créer des buttes pour augmenter le nombre de liens AA au dépens des liens SA . On verra cependant que cette situation

n'est pas freinée par l'augmentation de la taille de l'îlot et mène irrémédiablement au mûrissement. Dans le cas opposé, $\epsilon_{SA} > \epsilon_{AA}$, les adatoms préfèrent rester près du substrat et ne s'en éloigneront qu'à cause de la relaxation élastique. Avec $\alpha = 0$, la différence d'énergie est toujours positive et la couche uniforme est la configuration privilégiée. Pour $|\alpha| > 0$, si le terme élastique l'emporte, on observera encore la formation d'îlots. Cette situation peut aussi mener au mûrissement. Pour voir la formation d'un réseau stable, la contrainte élastique doit être assez grande pour favoriser la formation d'îlots mais assez faible pour que l'attraction du substrat l'emporte pour un îlot trop grand. Bref, une façon très schématique d'exprimer cette condition est que la relaxation élastique doit décroître plus vite que l'énergie de surface croît avec la hauteur. Ajoutons que le terme d'interaction semble avoir une influence beaucoup moins importante que les autres termes sur le comportement du système.

3.3.2 Diagrammes de phases

Les paramètres libres (au sens qu'on ne peut les contrôler expérimentalement) sont h , L , d et z . On cherche donc le minimum de ΔE par rapport à ces paramètres en maintenant les autres fixes. Avec la contrainte mentionnée plus haut, c'est par rapport à trois de ces variables qu'on fait la minimisation.

Dans un premier temps, on a exploré tous les systèmes formés de la combinaison suivante des paramètres de contrôle :

$$\begin{aligned}\epsilon_{AA} &\in \{0.7, 0.8, \dots, 1.2, 1.3\} \\ \epsilon_{SA} &\in \{0.7, 0.8, \dots, 1.2, 1.3\} \\ \alpha &\in \{0\%, 1\%, \dots, 9\%, 10\%\} \\ \theta &\in \{1, \dots, 14, 15\}\end{aligned}$$

Le choix de limiter le désaccord de maille à 10% est arbitraire mais reflète la limite approximative du modèle : pour $|\alpha| > 10\%$, il est fort possible que les composantes de l'énergie d'ordre supérieur à α^2 deviennent non-négligeables (*i.e.* la théorie linéaire de l'élasticité perd son sens). En outre, on sait qu'à de grands désaccords de maille, la relaxation d'un îlot se fait de façon plastique : l'apparence de dislocations est dans ce cas beaucoup plus efficace pour réduire l'énergie de contrainte élastique.

En suivant l'exemple de Daruka et al.^[14], on a produit un ensemble de diagrammes de phase avec α en abscisse et θ en ordonnée. La figure 3.5 présente un exemple de tel diagramme de phase et la figure 3.6 présente l'ensemble des diagrammes de phases obtenus. Le code de couleurs est expliqué dans la description de ces figures.

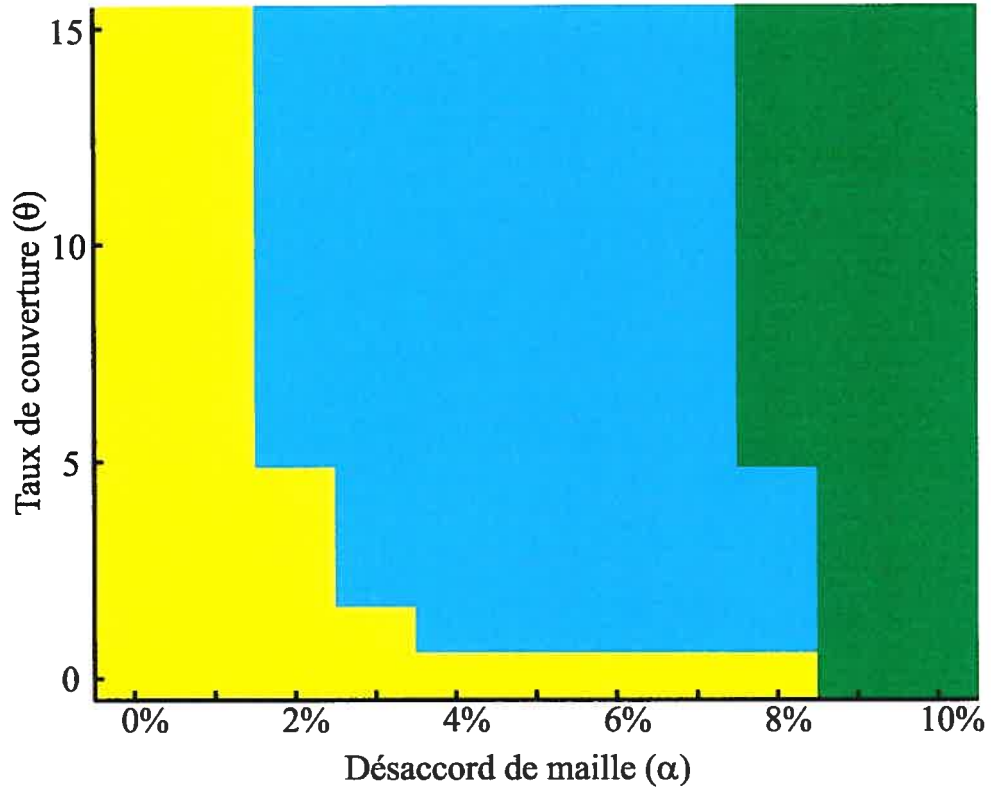


FIG. 3.5: Exemple de diagramme de phase. Les paramètres d'énergie sont $\epsilon_{AA} = 1$, $\epsilon_{SA} = 1.1$. Les trois phases sont : couche uniforme (jaune), mûrissement d'îlots sans couche de mouillage (vert) et avec couche de mouillage (bleu).

La figure 3.6 indique bien, tel que prévu, que $\epsilon_{AA} > \epsilon_{SA}$ donne un régime de croissance d'îlots avec mûrissement. Dans le cas $\epsilon_{AA} = \epsilon_{SA}$, le terme de longue portée de l'énergie d'interface disparaît et seul le désaccord de maille favorise la formation d'îlots (qui mûrissent aussi). Dans le cas $\epsilon_{AA} < \epsilon_{SA}$, on assiste au mûrissement d'îlots sur une couche de mouillage et, pour une différence de 0.1 entre ces paramètres et un grand désaccord de maille, sans couche de mouillage. La conclusion la plus étonnante de ce calcul est qu'aucun jeu de paramètre ne mène à la formation d'un réseau stable d'îlots. Ce résultat est en contradiction avec l'article de Combe et al.^[7], le seul qui

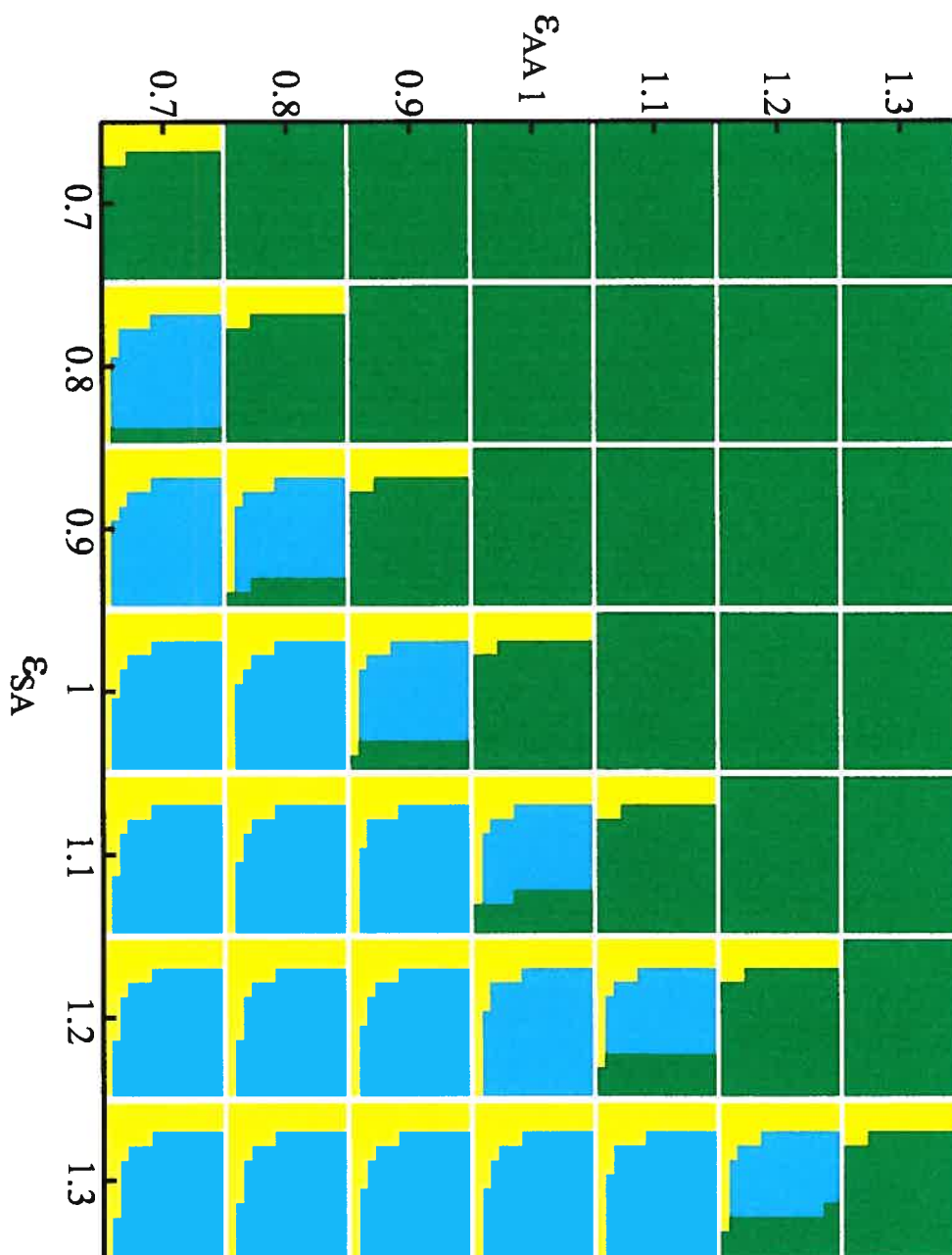


FIG. 3.6: Diagrammes de phase d'un système hétéroépitaxial bidimensionnel basé sur un solide de Lennard-Jones. Chaque image a les mêmes axes que la figure 3.5. Les trois phases sont : couche uniforme (jaune), mûrissement d'îlots sans couche de mouillage (vert) et avec couche de mouillage (bleu).

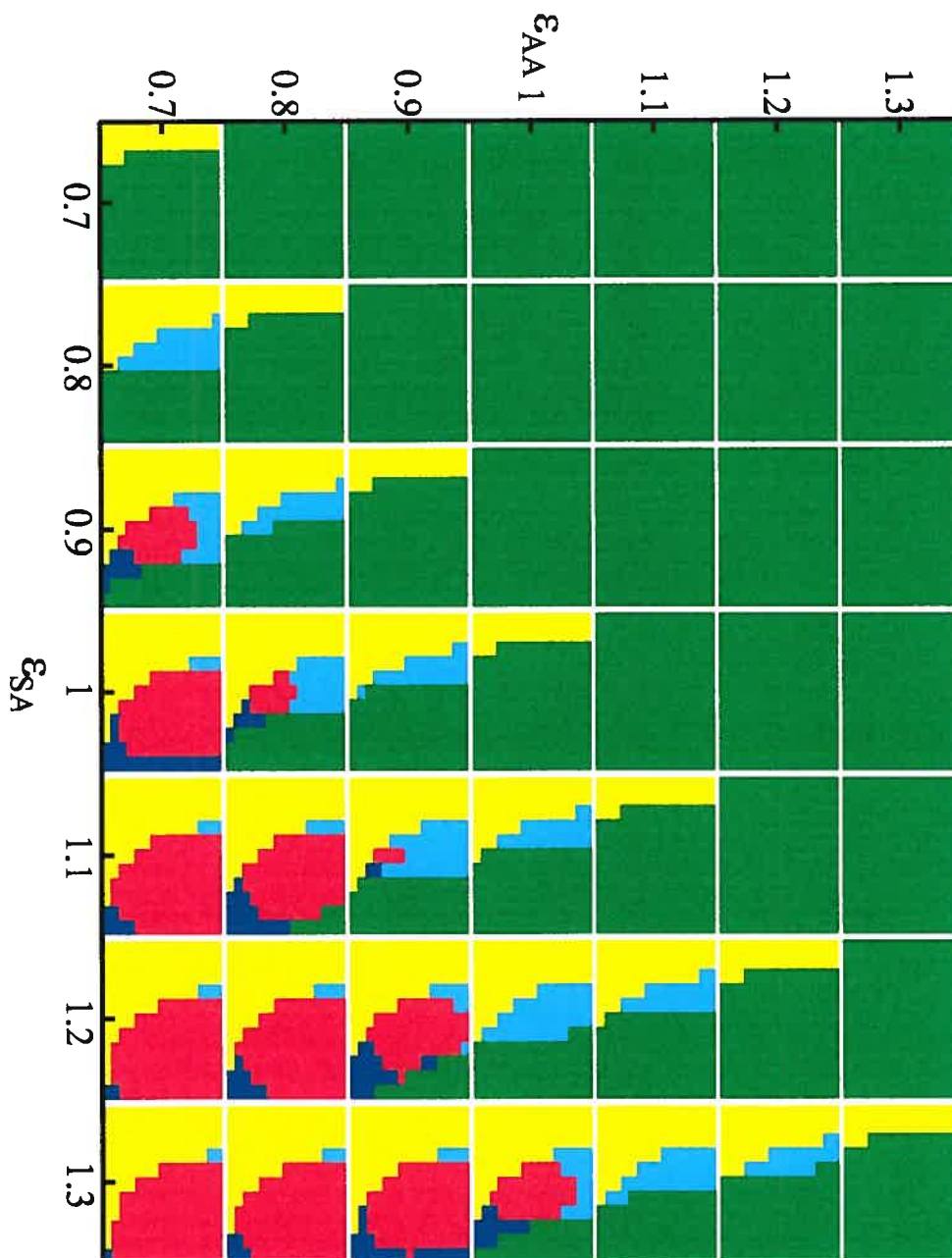


FIG. 3.7: Diagrammes de phase d'un système hétéroépitaxial bidimensionnel avec $z_0 = 3$. Les axes sont les mêmes que ceux de la figure 3.6. Cinq phases peuvent maintenant coexister : Couche uniforme (■), mûrissement sans couche de mouillage (■), mûrissement avec couche de mouillage (■), fissures (■) et îlots stables sans couche de mouillage (■).

soit suffisamment proche de notre démarche pour permettre une comparaison.

La source de ce désaccord semble ne tenir qu'à un paramètre, z_0 . Ce paramètre, rappelons-le, est un indicateur de la portée de l'énergie d'interface (voir l'équation (3.6), à la page 29). Avec $z_0 = 0.39$, la correction à l'énergie d'adsorption diminue de plus de 92% en passant d'une couche à la couche supérieure, ce qui est très différent de la diminution de 28% dans le cas où $z_0 = 3$, valeur utilisée par Combe et al.

La valeur de z_0 ne dépend du choix d'aucun paramètre de l'expérience ; il dépend du modèle lui-même, soit, plus précisément, du potentiel et de la géométrie du système. Plusieurs autres valeurs obtenues dans les calculs des sections précédentes sont dans la même situation. En imaginant qu'il soit possible de faire varier continûment le modèle lui-même (en modifiant la forme du potentiel, par exemple), on pourrait déceler la dépendance entre ces paramètres. Modifier z_0 sans toucher aux autres paramètres peut introduire des incohérences incontrôlables sur notre modèle. C'est malgré tout ce que nous allons faire, en gardant bien en tête qu'il s'agit d'un modèle physique hypothétique.

L'étude basée uniquement sur le modèle Lennard-Jones s'arrête donc ici. Permettons à z_0 de varier entre .39 et 3. On présente sur la figure 3.7 la même zone de paramètres qu'à la figure 3.6, avec, cette fois-ci, $z_0 = 3$. En refaisant les calculs de minimisation, on voit maintenant apparaître un régime d'îlots stables. Plus z_0 augmente, plus la zone stable s'agrandit et se dirige vers de plus faibles désaccords de maille.

Cinq phases différentes sont maintenant présentes. Aux trois observées dans le cas $z_0 = .39$ s'ajoutent deux phases stables. L'une est la formation d'îlots stables sans couche de mouillage (régime Volmer-Weber), l'autre la formation de «fissures», c'est-à-dire, de structures formées d'îlots très plats qui se touchent à leur base. On reviendra sur ces deux régimes dans quelques instants. Pour la suite de l'analyse, on a choisi de fixer $\epsilon_{AA} = 1$ et $\epsilon_{SA} = 1.3$. La figure 3.8 présente le diagramme de phase dans cette situation, calculé avec plus de précision.

3.3.3 Régimes stables

Deux régimes stables distincts sont observés, soit celui où un réseau d'îlots se forme et celui où se forment des îlots très plats qui se touchent à leur base. Il est plus naturel de décrire ce dernier cas comme la formation de crevasses (ou de fissures).

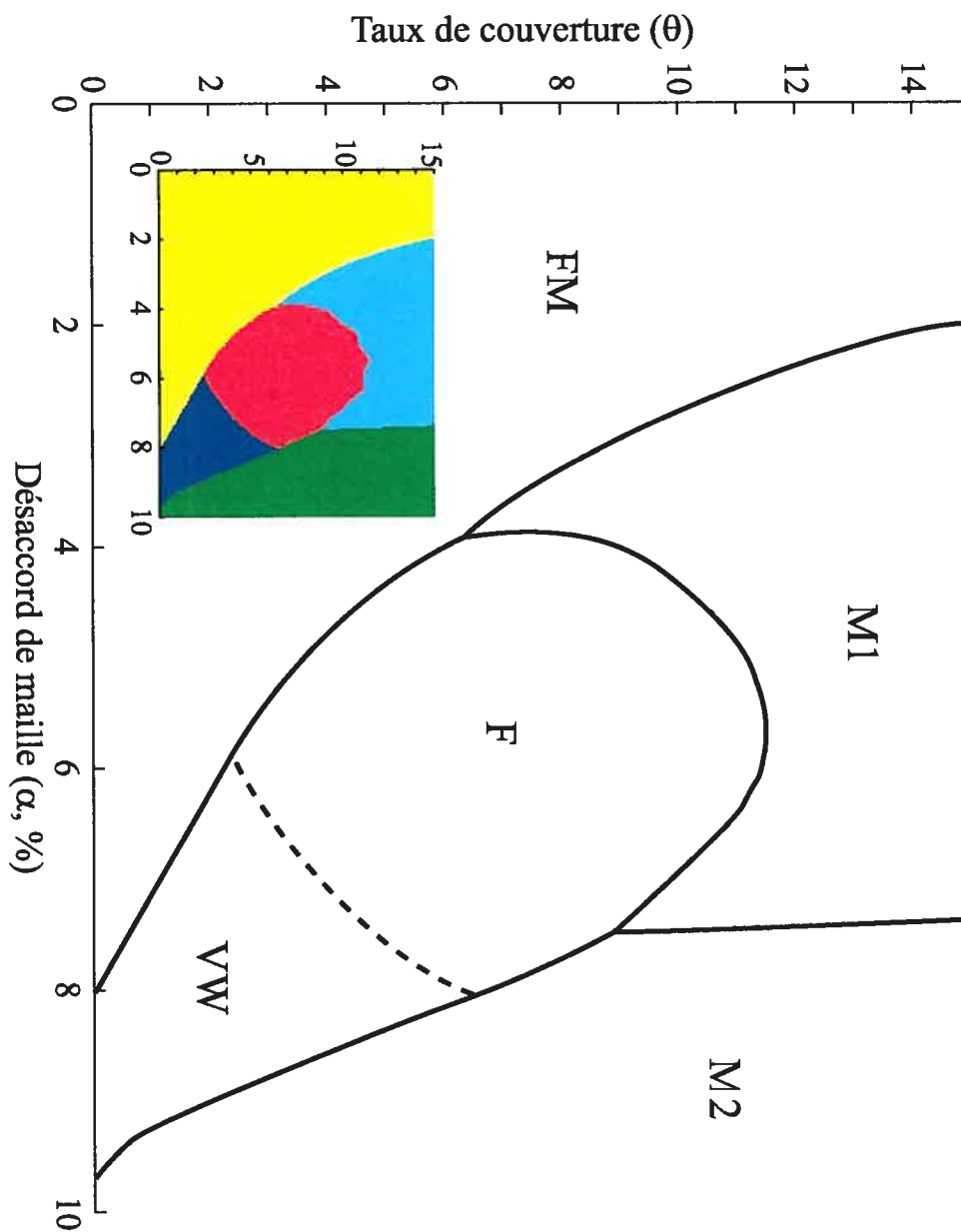


FIG. 3.8: Diagramme de phase pour $z_0 = 3$, $\epsilon_{AA} = 1$ et $\epsilon_{SA} = 1.3$. Les phases sont : Frank-van der Merve (FM), Volmer-Weber (VW), fissures (F), mûrissement sur couche de mouillage (M1) et mûrissement sans couche de mouillage (M2). La frontière en traits pointillés indique que la transition est très douce entre VW et F. En médaillon : la figure originale utilisée pour tracer ce diagramme (les axes ont les mêmes unités que la figure principale).

3.3.3.1 Îlots

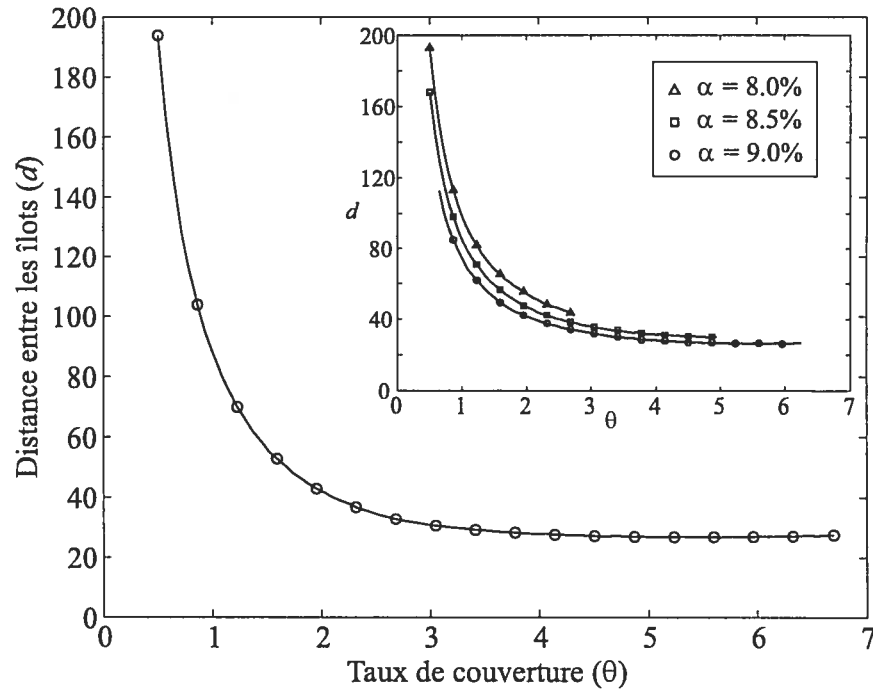


FIG. 3.9: Distance entre les îlots en fonction du taux de couverture (moyenne sur tous les désaccords de maille). En médaillon : la même mesure pour trois désaccords de mailles différents. Pour toutes les courbes, la ligne continue relie tous les points de la simulation, dont seul 1 sur 5 est affiché.

La zone VW de la figure 3.8 est celle où est favorisée la formation d'îlots stables. Il est intéressant de voir, dans cette zone, comment varie la distance entre les îlots, d , et leur rapport d'aspect, h/L , au minimum d'énergie. C'est ce que présentent les figures 3.9 et 3.10.

La figure 3.9 présente la distance entre les îlots en fonction du taux de couverture. Cette courbe est obtenue en faisant la moyenne sur tous les désaccords de maille de la zone VW. En observant le graphique en médaillon de cette figure, on remarque en effet que d varie peu en fonction du désaccord de maille.

Le rapport d'aspect h/L , quant à lui, varie d'une façon plus marquée avec le désaccord de maille qu'avec le taux de couverture. En gros, on observe que les îlots deviennent de plus-en-plus hauts (par rapport à leur base) à mesure que le désaccord de maille augmente. Dans tous les cas, la forme des îlots est loin d'atteindre celle d'une pyramide (un triangle dans notre cas), forme qui correspond à un rapport d'aspect de 1. La figure 3.10 présente la tendance générale de la variation de h/L

en fonction de α . Le coude à 8% ne semble pas avoir de signification physique ; il résulte plutôt du changement abrupte de la forme du domaine sur lequel la moyenne est faite à cet endroit (voir figure 3.8).

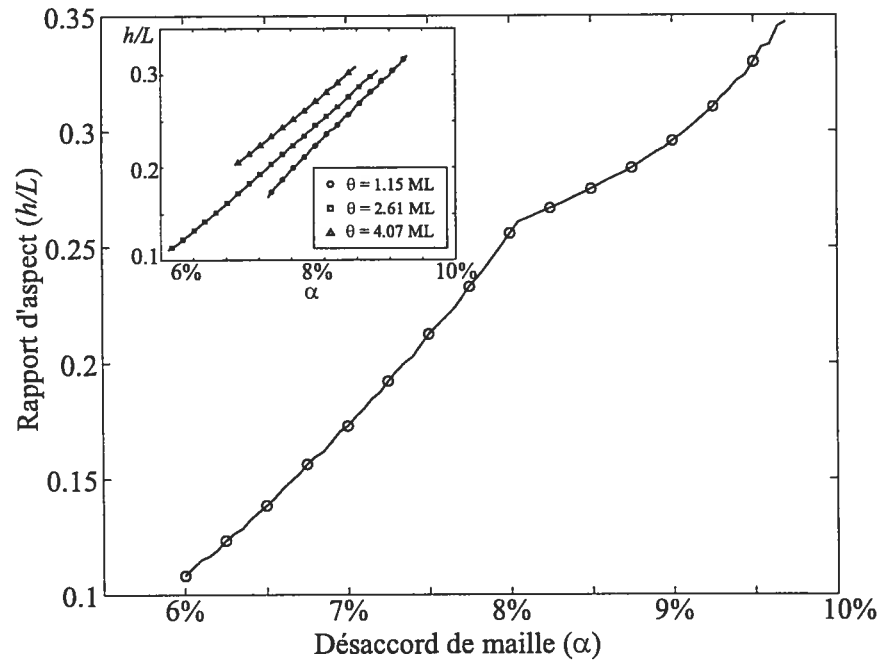


FIG. 3.10: Rapport d'aspect des îlots en fonction du désaccord de maille (moyenne sur tous les taux de couverture). En médaillon : le rapport d'aspect pour trois taux de couverture différents. Pour toutes les courbes, la ligne continue relie tous les points de la simulation, dont seul 1 sur 5 est affiché.

3.3.3.2 Fissures

Le régime de fissures n'a, à notre connaissance, jamais été prévu par une étude théorique semblable à celle-ci. On n'a d'ailleurs pas trouvé de travaux expérimentaux qui aient mis en évidence ce type de phénomène. Pourtant, la formation de ce type de structure semble intuitive : l'énergie due à l'interface est trop importante pour qu'un îlot puisse prendre de la hauteur, mais la contrainte élastique est assez forte pour inciter le système à adopter une configuration qui permet une certaine relaxation. La figure 3.11 appuie cette observation : la densité de fissures augmente à mesure que le désaccord de maille augmente.

L'absence d'observations expérimentales de ce type de structure peut s'expliquer, le cas échéant, par les effets de la température : à un taux de couverture d'une dizaine

de monocouches, les fentes ne font que quelques Å de large et peuvent facilement être comblées par des adatoms libres sur la surface. La contrainte élastique peut, en moyenne, être relâchée par la formation et l'annihilation continue de fissures en différentes zones de la surface.

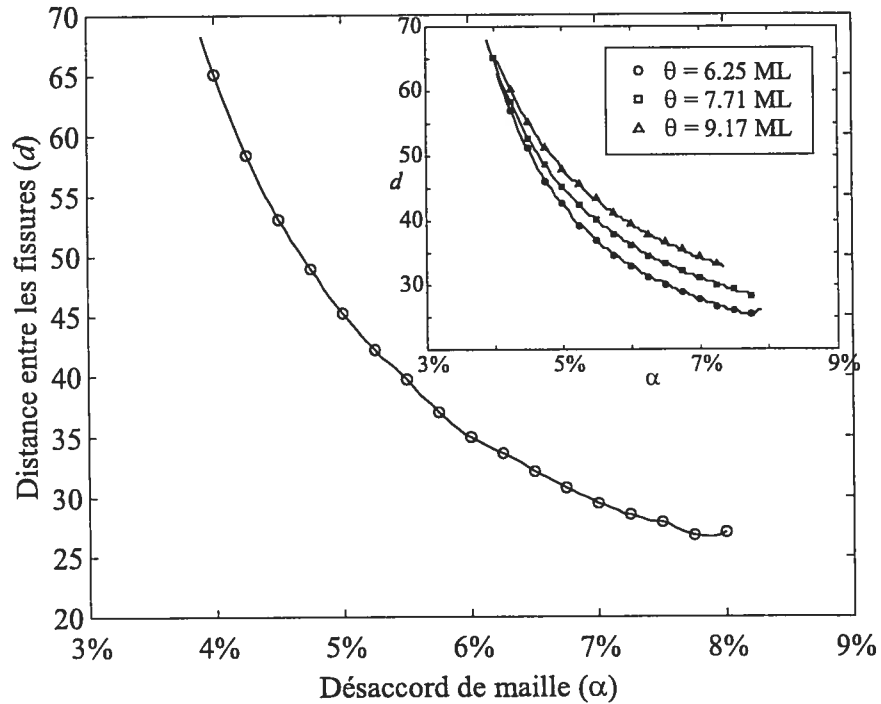


FIG. 3.11: Distance entre les fissures en fonction du désaccord de maille (moyenne sur tous les taux de couverture). En médaillon : la distance entre les fissures pour trois taux de couverture différents. Pour toutes les courbes, la ligne continue relie tous les points de la simulation, dont seul 1 sur 5 est affiché.

CHAPITRE 4

L'ALGORITHME MONTE-CARLO

Monte-Carlo, principauté riche et ensoleillée sise entre la mer et les montagnes. La méthode qui porte ce nom ne fait référence ni au luxe ni au climat de ce pays, mais plutôt à son très populaire casino ; ce qui lie entre elles toutes les méthodes Monte-Carlo est le hasard.

Les deux premières sections de ce chapitre présentent les deux principales variantes de la méthode Monte-Carlo. La section suivante présente le formalisme élaboré dans cette étude. Bien que l'idée de base de ce formalisme ait été introduit par Voter^[19] il y a quelques années, la façon systématique de traiter les transitions d'atomes présentée dans cette section est, à notre connaissance, originale. Les ajouts à l'algorithme dûs à l'interaction entre le substrat et l'adsorbat (adhérence, élasticité) sont précisés à la quatrième section. C'est dans cette section que sont apportées les principales contributions ; on y discute la méthode choisie pour coupler un effet à grande portée (l'élasticité) aux mécanismes locaux (courte portée) caractéristiques de ce type d'algorithme. La discussion sur le modèle se poursuivra à la cinquième section.

4.1 Monte-Carlo standard

Pour illustrer l'idée du Monte-Carlo, on utilise communément l'exemple suivant. Imaginons un cercle de rayon 1 inscrit dans un carré (2 par 2). On veut trouver le nombre π en comparant l'aire du disque à celle du carré et en évitant d'utiliser le calcul intégral. Une bonne façon de faire est de choisir une série de points au hasard dans le carré. Si la distribution est uniforme sur tout le carré, la proportion de points à l'intérieur du cercle est :

$$P = \frac{\text{Aire du cercle}}{\text{Aire du carré}} = \frac{\pi}{4}$$

Ainsi, en tirant suffisamment de points au hasard, on peut s'approcher aussi près que l'on veut de la valeur numérique de $\pi/4$.

La méthode Monte-Carlo ne consiste donc, à l'origine, qu'à remplacer une inté-

grale multiple par un échantillonnage aléatoire du domaine d'intégration. En physique statistique, ce type d'intégrale se rencontre fréquemment dans le calcul des valeurs moyennes :

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(q) \exp[-\beta E(q)] d^3q}{\int \exp[-\beta E(q)] d^3q} \quad (4.1)$$

En 1953, Metropolis et al. ^[16] ont introduit une variante de cette méthode en échantillonnant l'espace des configurations pas à pas (ce que les mathématiciens appellent une chaîne de Markov). Selon cette méthode, on accepte nécessairement la transition vers le nouvel état si l'énergie totale y est plus faible et on l'accepte avec une probabilité $\exp(-\beta\Delta E)$ si l'énergie augmente de ΔE . Avec un bon choix de paramètres, cette méthode peut être beaucoup plus efficace puisqu'en général, seulement une très petite proportion des états ont un poids $\exp(-\beta\Delta E)$ non-négligeable.

Même s'il a été conçu pour le calcul de valeurs moyennes pour un système physique à l'équilibre, l'algorithme Metropolis simule un chemin possible dans l'espace des configurations. On peut considérer chaque pas comme un essai de transition, dont le temps est de l'ordre de l'inverse de la fréquence des phonons dans le système. En ce sens, l'algorithme Metropolis simule effectivement la dynamique du système. On lui trouve cependant un défaut majeur : si la température est basse et que le système est près d'un minimum d'énergie local, la probabilité d'une transition vers un autre point de l'espace des configurations est très faible. L'algorithme passera donc presque tout son temps à rejeter les essais de transition. En d'autres mots, comme chaque pas Monte-Carlo équivaut à un incrément fixe du temps physique, un système dont la dynamique est lente nécessitera beaucoup de temps de calcul.

4.2 Monte-Carlo cinétique

Dans le cas où les déplacements dans l'espace des configurations peuvent être considérés comme des sauts discrets, il existe une méthode alternative beaucoup plus efficace, d'abord présentée en 1975 par Bortz, Kalos et Lebowitz ^[17]. Cette façon de faire nécessite que soit connue la liste complète des transitions accessibles au système et les probabilités qui y sont associées. Chaque pas consiste à choisir une transition (un *événement*) selon sa probabilité, à forcer cette transition, puis à incrémenter le temps en ajoutant le temps moyen que prendrait le système avant

que survienne toute transition.

Dans plusieurs applications, les transitions possibles se regroupent en quelques classes dont les probabilités sont bien déterminées. C'est le cas des inversions de spins dans le modèle d'Ising, ou de la diffusion d'un adatome d'un site à un autre. Le nombre d'événements qui se trouvent dans chaque classe étant connu, le choix est facile à faire. On choisit d'abord une classe avec une probabilité pondérée par le nombre d'éléments qu'elle contient, puis un élément de cette classe est sélectionné avec une probabilité uniforme.

Dans la présente étude, un événement est une transition d'un atome vers un site voisin. La probabilité d'un événement i est liée à l'énergie de barrière par le facteur de Boltzmann :

$$p_i \propto \exp(-\beta E_i).$$

La façon de définir les énergies de barrières est cruciale dans l'élaboration du modèle. Il existe plusieurs façons de déterminer E_i . On peut, par exemple, supposer que l'atome déplacé doit rompre tous ses liens pour passer à un site voisin. L'énergie de barrière est dans ce cas proportionnelle au nombre de voisins de l'atome avant le saut. Une façon de faire un peu plus précise prend aussi en compte le nombre de voisins au site d'arrivée. Dans ce travail, il est important de traiter les barrières de manière plus détaillée. On sait en effet que l'influence de l'élasticité est fine mais néanmoins déterminante pour la formation d'îlots, et que les barrières d'énergies n'en sont que faiblement affectées. On supposera que l'énergie de barrière se décompose en deux parties :

$$E_i = E(m_i) + \delta E. \quad (4.2)$$

$E(m_i)$ est la partie «générique», uniquement fonction de la configuration du voisinage immédiat (m_i) de l'adatome i . Dans le cas où le système n'est constitué que d'une seule espèce atomique, on aurait donc $E_i \equiv E(m_i)$. Pour avoir une définition plus exacte de $E(m_i)$, on ne tiendra plus seulement compte du nombre de voisins au départ et à l'arrivée, mais aussi de leur position relative. δE est la correction due à la présence d'adatoms d'espèce différente. Cette correction peut elle-même être

scindée en deux :

$$\delta E = \delta E_{\text{sub}} + \delta E_{\text{él.}}. \quad (4.3)$$

Le premier terme provient de la différence possible entre les énergies de liaison intra- et inter-espèce (lié aux paramètres ϵ_{AA} et ϵ_{SA} définis plus haut). Le second terme est la correction élastique causée par le désaccord de maille entre les deux espèces. La correction aux énergies de barrière empêche maintenant d'avoir un ensemble fixe d'énergies de transition, de sorte que la méthode Monte-Carlo cinétique par classes ne peut plus être appliquée. On peut néanmoins utiliser la même idée en imaginant que chaque classe ne contient qu'un événement et que la liste des classes est remise à jour à chaque pas. Cette façon de faire demeure beaucoup plus rapide que celle du Monte-Carlo standard*.

On trouve en annexe IV un résumé de l'algorithme utilisé dans ce travail.

4.3 Description générale du formalisme utilisé

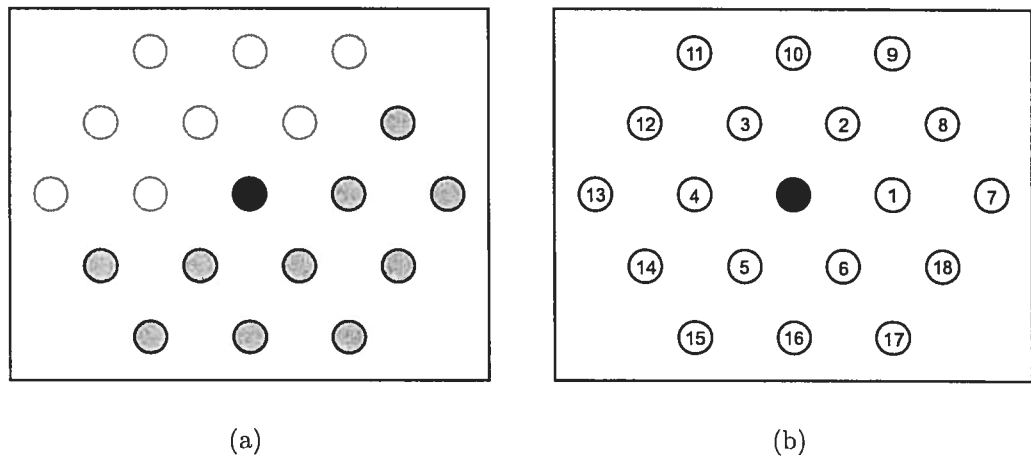


FIG. 4.1: (a) Exemple d'état local; (b) convention de numérotation utilisée.

Décrivons d'abord les composantes globales du système. Le système étudié est bidimensionnel, sur réseau triangulaire. Le choix de ce type de réseau apparaît naturellement dans le cas 2D puisque c'est sur ce type de réseau que l'énergie d'un

*Plusieurs améliorations pour réduire le temps de calcul sont encore possibles. Voir, par exemple, [18].

Le système avec potentiel radial est minimale. Les vecteurs de base de ce réseau sont $\mathbf{a}_1 = a(0, 1)$ et $\mathbf{a}_2 = a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right)$. La position d'un atome sera toujours déterminée à l'aide d'un couple d'entiers (n_x, n_z) par

$$\mathbf{x} = n_x \mathbf{a}_1 + n_z \mathbf{a}_2.$$

La simulation a lieu à l'intérieur d'une cellule rectangulaire de dimensions l_x par l_z . On règle les problèmes de taille finie de la cellule en appliquant les conditions périodiques en x . Les atomes du substrat, dont la couche supérieure est située en $n_z = 0$, ne peuvent pas bouger.

Les concepts plus délicats apparaissent à l'échelle locale. On emploie un formalisme semblable à celui présenté par Voter^[19] ; à chaque site (qu'il soit occupé ou non), on associe un entier qui définit l'«état local» de ce site. On appelle «état local» d'un atome la configuration des premiers et deuxièmes voisins de cet atome (voir figure 4.1). La prise en compte des deuxièmes voisins permet de connaître la position des premiers voisins de la configuration finale pour chaque transition accessible de cet état local. Après déplacement d'un atome vers un site voisin, l'état local des sites à proximité de ce déplacement est remis à jour, puis le processus recommence. En procédant ainsi, le calcul des énergies de barrière ne pourra être fait qu'avec un potentiel aux premiers voisins (voir la section 4.3.2 pour plus de détails).

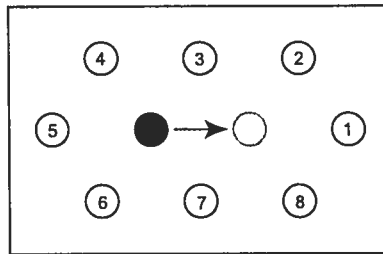


FIG. 4.2: Mécanisme de transition. L'atome passe du site de départ (gauche) au site d'arrivée (droite). Les nombres indiquent la convention de numérotation utilisée.

L'état local d'un atome comporte 18 sites qui peuvent être occupés ou inoccupés. Chaque atome (de même que chaque site inoccupé) se trouve donc assurément dans l'un des $2^{18} = 262144$ états locaux possibles. Un aspect intéressant de cette notation est qu'on peut assigner un bit à chacun des sites, de sorte que chaque état local peut être identifié par un entier de 1 à 262144. De cette façon, le passage d'un état

local à l'autre par soustraction ou addition d'un atome se fait simplement par un changement du bit correspondant à la position de l'atome.

Lorsque la couche de premiers voisins d'un atome donné n'est pas remplie, une transition vers un des sites libres peut survenir. De la même façon que pour les états locaux, on peut identifier cette transition par l'occupation des 8 sites autour des sites de départ et d'arrivée (voir figure 4.2). La symétrie de réflexion par rapport à l'axe de transition donne un nombre de mécanismes (types de transitions) différents égal à $(2^8 + 2^5) \div 2 = 144^\dagger$. Les événements considérés pour la simulation Monte Carlo se résumeront à une sélection de ces mécanismes.

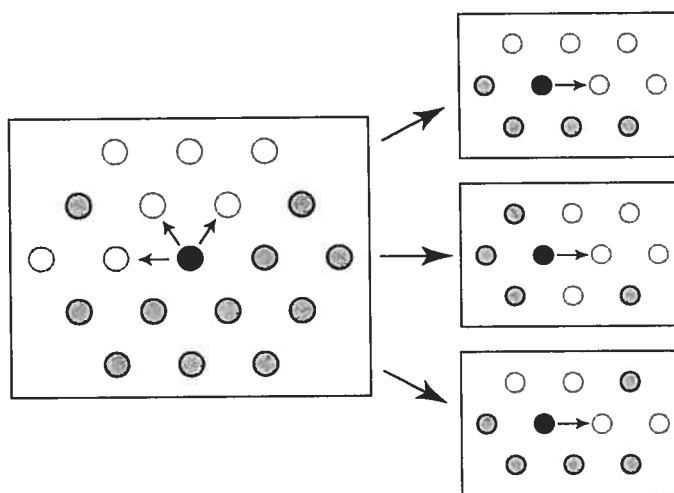


FIG. 4.3: Exemple d'état local auquel trois mécanismes de transitions différents sont associés.

Un atome sur réseau triangulaire peut diffuser vers un site voisin dans 6 directions possibles. Ces 6 directions sont numérotées de 1 à 6 dans le sens anti-horaire, en partant de la direction orientée vers la droite, de sorte qu'un atome diffusant dans la direction i le fait vers le site i de son état local. On peut associer à chaque état local jusqu'à six mécanismes parmi les 256 (144 différents) possibles. On peut construire une fois pour toutes un catalogue qui associe chacun des états locaux aux mécanismes accessibles. Par exemple, dans le cas de la figure 4.3, il suffit d'enregistrer que de l'état local 256241 sont accessibles les mécanismes 240 (dans la direction 2), 184 (direction 3) et 242 (direction 4).

[†]Sans la symétrie des couples 2-8, 3-7 et 4-6, il suffirait de diviser le nombre de mécanismes par 2. Avec cette symétrie, 2^5 sites sont identiques à eux-même sous réflexion. En divisant par deux, on retire donc $2^5 \div 2$ éléments de trop. Le nombre total de mécanismes différents est donc $2^8 \div 2 + 2^5 \div 2 = 144$

Comme on l'a mentionné plus haut, cette méthode est semblable à celle présentée par Voter^[19], qui définissait aussi ses mécanismes de transitions pour chaque configuration possible des atomes voisins (fig. 4.2). Notre apport, dans cette section, se résume à l'introduction de l'état local et du catalogue de couplage entre états locaux et mécanismes de transition.

4.3.1 Sélection des mécanismes

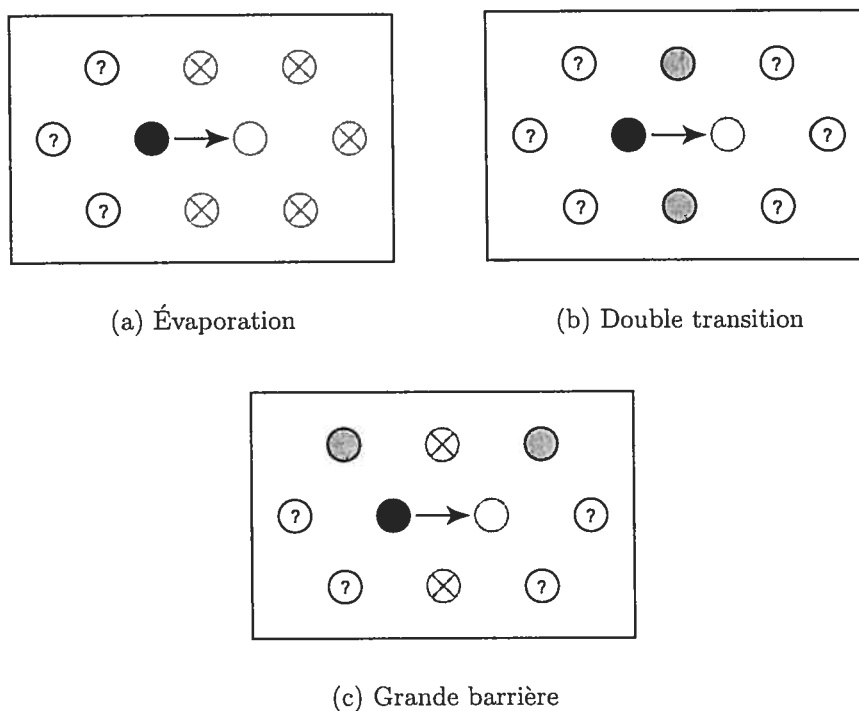


FIG. 4.4: Cas de transition éliminés. Les cercles pleins représentent les sites occupés et les cercles qui renferment un X, les sites inoccupés. Les sites ? peuvent être occupés ou inoccupés.

Pour le problème qui nous intéresse, on doit ajouter quelques restrictions à cette description. Trois types de mécanismes sont d'emblée écartés [figure 4.4]. Tout d'abord, on a supposé que l'évaporation [figure 4.4(a)] était un phénomène suffisamment rare pour qu'il soit possible de l'interdire. On élimine donc toutes les transitions où l'état final ne comporte aucun voisin, soit 6 cas. Ce type de transition, s'il avait été permis, aurait mené à certaines complications qu'on préférerait éviter. On retire aussi de la liste les 40 transitions où l'adotome doit se frayer un chemin entre deux voisins [figure 4.4(b)]. Ce mouvement n'est pas impossible en soi, mais les calculs d'énergies

(présentés plus loin) montrent que les barrières d'énergie de ces mécanismes sont environ 20 fois plus élevées que pour les autres processus, rendant leur réalisation extrêmement improbable pour un système à basse température. Le dernier type de transition éliminé [figure 4.4(c)] n'est pas non-plus impossible, mais est en réalité formé de deux transitions ; on a observé que le chemin de transition passe par un autre site avant de se rendre au point d'arrivée, de sorte que l'atome passe en fait par deux points de selle. Ce site intermédiaire est celui du haut en centre (numéro 3) sur la figure 4.4(c).

Le nombre de mécanismes de transition possibles pour chaque cas peut être calculé ainsi :

- Figure 4.4(a) : 3 sites indéterminés $\Rightarrow 2^3 = 8$ possibilités. Parmi ces 8 mécanismes, 4 sont identiques à eux-mêmes sous réflexion. Ainsi, en divisant par deux, on élimine 2 cas de trop. On a donc 6 mécanismes différents.
- Figure 4.4(b) : 6 sites indéterminés $\Rightarrow 2^6 = 64$ possibilités. Ici, $2^4 = 16$ mécanismes sont invariants sous réflexion, ce qui donne $64/2 + 16/2 = 40$ mécanismes différents.
- Figure 4.4(c) : 4 sites indéterminés $\Rightarrow 2^4 = 16$ possibilités. Aucune de ces possibilités n'est identique à elle-même sous réflexion. Ce cas comporte donc 16 mécanismes différents.

Des 144 transitions possibles, on en retire donc $6 + 40 + 16 = 62$; la liste de mécanismes permis ne compte plus que 82 éléments (présentés en annexe V).

4.3.2 Calcul des énergies de barrière

La méthode utilisée pour trouver les énergies de barrières génériques fait appel à la méthode de contrainte présentée au chapitre 2. Son application est cependant plus simple puisqu'on fixe tous les atomes sauf celui qui fait la transition. Pour un mécanisme donné, on force cet atome à se déplacer graduellement d'un minimum à l'autre. La coordonnée x de l'atome maintenue fixe, on minimise l'énergie en direction z , de façon à construire le chemin d'énergie minimum, tel qu'illustré à la figure 4.5(a). La figure 4.5(b) présente la courbe d'énergie le long de ce chemin, paramétré par la coordonnée x . La barrière d'énergie est simplement égale à la différence entre le maximum et le point initial de la courbe.

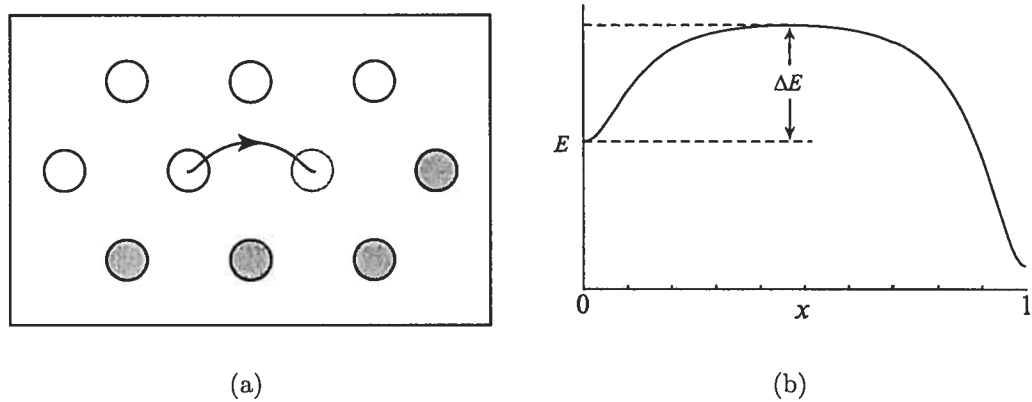


FIG. 4.5: Illustration de la méthode de calcul des barrières employée. a) Chemin de transition. b) Courbe d'énergie et définition de la barrière.

Pour le calcul des barrières, on ne peut compter que sur les 8 sites du mécanisme de transition. Si on coupait le potentiel aux premiers voisins, on s'assurerait que l'énergie aux minima est un multiple entier de $\epsilon_S S$. En procédant de la sorte, la courbe d'énergie serait toutefois discontinue le long du chemin de transition. On a donc décidé d'inclure la contribution des 8 sites, tout le long de la transition. En procédant ainsi, on élimine la possibilité de rencontrer des discontinuités, mais les deuxièmes voisins viennent modifier l'énergie aux deux minima. Pour s'assurer que le modèle reste cohérent, on ajoute une correction à la courbe d'énergie pour rapprocher les deux minima du multiple entier de $\epsilon_S S$. La barrière est ensuite calculée en utilisant le maximum de la courbe comme énergie du point de selle et la valeur entière des énergies aux minima (avec $\epsilon_S S = 1$). On présente en annexe V la liste des énergies de transitions obtenues de cette façon.

4.4 Corrections aux énergies de barrières

La méthode présentée dans la section précédente est très générale. Pour traiter le cas plus précis de la formation d'îlots contraints sur un substrat, certains ingrédients doivent être ajoutés. Les deux prochaines sections traitent de la façon de calculer les corrections d'énergies dues à l'adhésion à un substrat formé d'espèces différentes (δE_{sub}) et dues aux contraintes élastiques imposées par le désaccord de maille avec le substrat (δE_{el}).

4.4.1 Substrat

L'introduction d'atomes d'espèce différente pourrait sembler de prime abord catastrophique : un site donné ayant maintenant trois états d'occupation possibles, la démarche binaire ne fonctionnerait plus. Les choses sont heureusement beaucoup plus simples puisque seuls les atomes du substrat sont d'espèce différente (on a supposé dans cette étude que le mélange entre les espèces du substrat et de l'adsorbant ne se produit pas). Ainsi, on peut trouver une correction à l'énergie de barrière qui ne dépend que de la hauteur z et des paramètres d'énergie.

Les calculs présentés en annexe II et les développements de la section 3.1 (page 29) indiquent qu'il faut rechercher une solution de la forme :

$$\delta E_{\text{sub}} = (\epsilon_{AA} - \epsilon_{SA}) [\eta^{\text{selle}}(z^{\text{selle}}) - \eta^{\text{min}}(z^{\text{min}})], \quad (4.4)$$

où z^{selle} (z^{min}) est la hauteur de l'adotome au point de selle (au minimum local initial). On a déjà trouvé η^{min} au chapitre 3, pour le potentiel Lennard-Jones [équation (3.6)] :

$$\eta^{\text{min}} = A^{\text{min}} e^{-z^{\text{min}}/z_0}, \quad A^{\text{min}} = 30.0, \quad z_0 = 0.39. \quad (4.5)$$

La constante A^{min} est directement tirée du chapitre 3. La même forme peut être posée avec tout autant de succès pour η^{selle} :

$$\eta^{\text{selle}} = A^{\text{selle}} e^{-z^{\text{selle}}/z_0}. \quad (4.6)$$

On ne connaît pas z^{selle} . On peut cependant supposer, en première approximation, que l'adotome qui diffuse d'un site à l'autre le fait en ligne droite d'un minimum à l'autre (comme l'indique la figure 4.5(a), ceci n'est réellement que très approximatif). On pose donc que la position en z de l'adotome au point de selle est la même que celle au minimum lorsque la transition se fait seulement dans la direction x . Lorsque la transition se fait le long d'un des deux axes non-horizontaux, on suppose que l'adotome au point de selle est à mi-chemin entre les deux minimum. Bref, on pose $z^{\text{selle}} = \frac{1}{2}(z_i^{\text{min}} + z_f^{\text{min}})$, z_i^{min} et z_f^{min} étant la hauteur du point initial et du point final de la transition. On a vérifié à l'aide du modèle numérique Lennard-Jones que z_0 est pratiquement le même dans les deux cas. Cette fois-ci, seuls quelques cas précis de

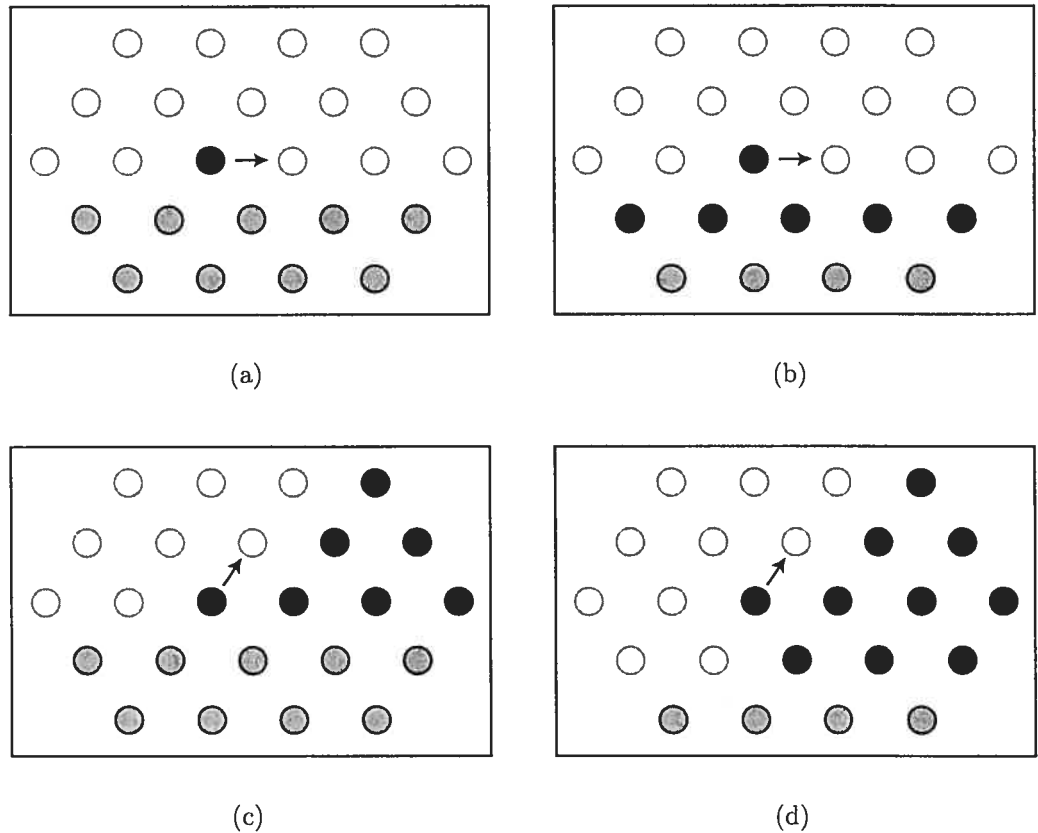


FIG. 4.6: Configurations choisies pour l'évaluation de δE_{sub} .

transitions ont été simulés. La figure 4.6 présente les cas étudiés. On a trouvé grâce à ces calculs que la fonction colle très bien aux données avec $A^{\text{selle}} = 22.6$ (voir figure 4.7).

Remarque 4.1. Quelques détails de simulation. Les quatre configurations utilisées comportent un substrat formé de 400 atomes (20 par 20) dont les trois couches inférieures sont maintenues fixes. 20 systèmes différents ont été étudiés puisqu'à chaque configuration étaient données 5 valeurs différentes de $(\epsilon_{AA} - \epsilon_{SA})$: -0.4 , -0.2 , 0 , 0.2 et 0.4 . Pour chaque système, on calculait d'abord l'énergie totale sans l'adatome en relaxant totalement la structure. Ensuite, l'adatome était ajouté et l'énergie était enregistrée sur une vingtaine de points le long du chemin de diffusion (obtenu grâce à l'application d'une contrainte, cf. 2). En soustrayant l'énergie totale sans l'adatome à la courbe d'énergie totale, on obtient la courbe d'énergie d'adsorption. La valeur de A^{selle} est tirée du maximum des courbes d'adsorption.

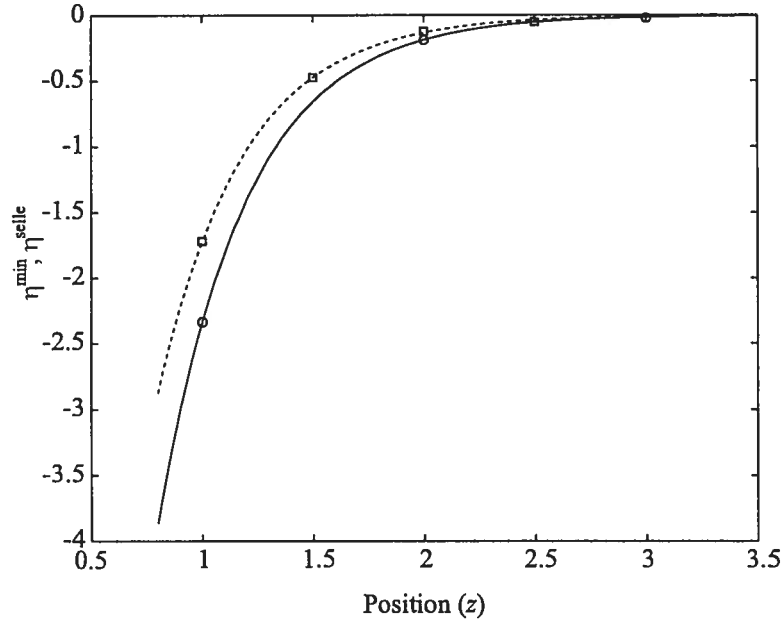


FIG. 4.7: Fonctions η^{\min} (trait plein) et η^{selle} (pointillé) ajustées aux données.

4.4.2 Élasticité

4.4.2.1 Formulation générale

Le calcul de la correction à l'énergie de barrière due aux effets élastiques est sans contredit la portion la plus délicate de cet algorithme.

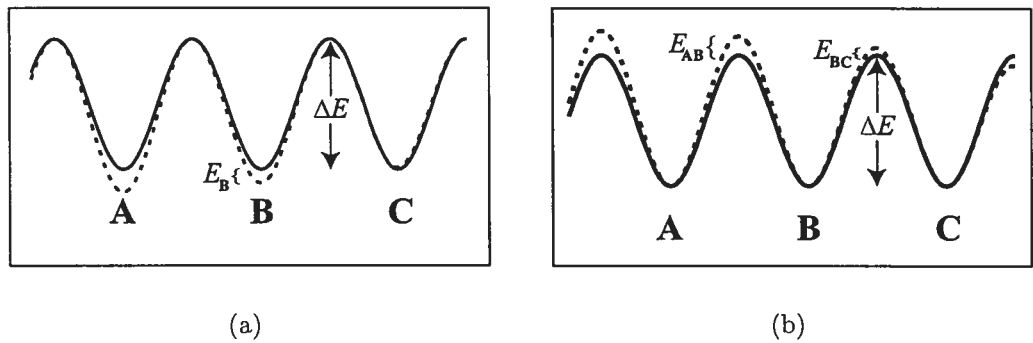


FIG. 4.8: Deux types de corrections aux barrières d'énergies. a) La correction n'affecte que l'énergie au minimum ; b) la correction n'affecte que l'énergie de barrière.

On connaît peu de travaux combinant la méthode Monte Carlo cinétique à l'élasticité^[20-24]. Dans ces études, l'élasticité vient modifier l'énergie de barrière des

adatoms d'une façon assez similaire, soit par l'ajout d'une correction à l'énergie au minimum local. Cette façon de faire peut être schématisée par la figure 4.8(a), qui présente le profil d'énergie d'un adatome. Supposons que l'adatom soit en **B**. À une température T , on a :

$$p_{\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}} = p_{\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C}} \propto e^{-\beta(\Delta E + E_{\mathbf{B}})}.$$

Ainsi, quelle que soit la température, la probabilité de transition vers **A** ou **B** est toujours la même. Ce cas diffère de la situation où on ajoute une correction au point de selle [figure 4.8(b)]. Avec une telle correction, on a maintenant :

$$p_{\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}} \propto e^{-\beta(\Delta E + E_{\mathbf{AB}})}, \quad p_{\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C}} \propto e^{-\beta(\Delta E + E_{\mathbf{BC}})}.$$

Ainsi, même si les sites **A**, **B** ou **C** ont la même énergie, la transition $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C}$ sera plus probable que la transition $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}$, ce qui peut donner lieu à une dynamique fort différente.

Ce point a déjà été soulevé dans [25]. De plus, l'étude de Schroeder et Wolf^[26] indique que l'effet de l'élasticité sur la hauteur du point de selle est beaucoup plus grand que sur le minimum local d'énergie. Pour arriver à cette conclusion, les auteurs ont obtenu, au premier ordre en α , l'énergie de barrière d'un système dilaté [$x \rightarrow (1 + \alpha)x$]. En calculant la différence entre l'énergie lorsque l'adatom est au point de selle et lorsqu'il est au minimum, les auteurs arrivent à :

$$\Delta E = \Delta E_0 + (m^{\text{selle}} - m^{\text{min}})\alpha + o(\alpha^2) \quad (4.7)$$

où

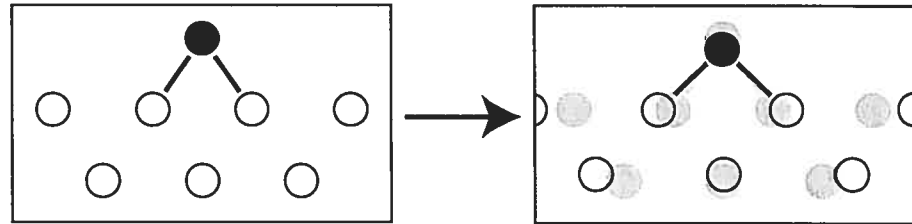
$$m = m_{xx} = \sum_a (\mathbf{r}_a)_x (\mathbf{F}_a)_x, \quad (4.8)$$

est le dipôle de force en direction x de l'adatom. Ce résultat concorde avec la théorie de l'élasticité qui donne $m_{\mu\nu}u_{\mu\nu}$ comme énergie d'interaction élastique d'un dipôle de force sur une surface. On propose donc la méthode de calcul des barrières d'énergie suivante : supposons connue la composante u_{xx} du tenseur de déplacement de la

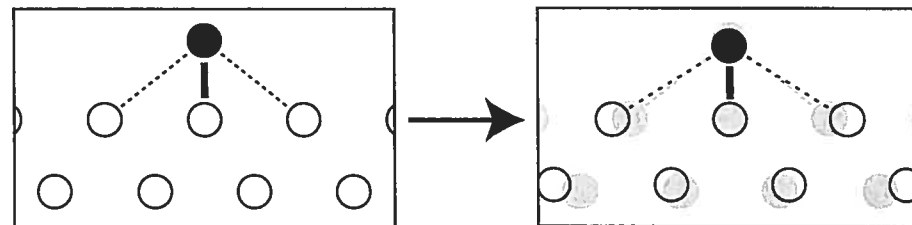
surface sur laquelle l'adatome diffuse. Alors on a :

$$\delta E_{el} = m^{\text{selle}} u_{xx}^{\text{selle}} - m^{\text{min}} u_{xx}^{\text{min}}.$$

On peut toutefois montrer que $|m^{\text{selle}}| \gg |m^{\text{min}}|$. La figure 4.9 permet de s'en convaincre. Une autre façon de voir que m^{min} est petit est de se rappeler que l'énergie élastique totale d'un cristal à l'équilibre varie de manière quadratique avec l'étirement. En observant l'équation (4.7), on doit conclure que m^{min} est nul à l'ordre zéro en α . Par conséquent, la correction due à l'élasticité prend place principalement au point de selle. Les effets d'une telle correction ont d'ailleurs été observés expérimentalement^[27].



(a) Adatome au minimum. Dans ce cas, l'énergie d'adsorption est principalement due aux deux liens aux plus proches voisins. À gauche : substrat sans contrainte élastique. À droite : le substrat est dilaté en x (la silhouette ombragée du cas non-contraint a été ajoutée pour comparaison). Malgré ce changement, l'adatome peut relaxer en z pour maintenir la longueur des deux liens optimale.



(b) Adatome au point de selle. Trois liens contribuent maintenant à une majeure partie de l'énergie d'adsorption. À gauche : substrat non-contraint. À droite : la longueur des liens ne peut être maintenue sur un substrat dilaté.

FIG. 4.9: Illustration de la variation d'énergie d'adsorption due à l'étirement. Dans les deux images de droite, on a placé en arrière-plan la silhouette de l'image de gauche pour faciliter la comparaison.

En fait, il est possible que m^{min} soit non-nul même en l'absence d'étirement

simplement à cause du stress de surface. Pour notre algorithme cependant, on ne peut définir m^{\min} , puisque la seule information sur une transition donnée est la position des 8 atomes dans l'entourage immédiat du point de selle de la transition. Cette information est suffisante pour évaluer m^{selle} , mais m^{\min} est toujours nul avec un potentiel aux premiers voisins puisqu'il n'y a alors aucun stress de surface. Même pour le point de selle, on sous-estime énormément m^{selle} en l'évaluant seulement avec au plus 8 voisins. Il faut donc moduler cette quantité à l'aide d'un facteur ajustable f . Finalement, la correction sera de la forme :

$$\delta E_{\text{el}} = f m^{\text{selle}} u_{xx}^{\text{selle}}. \quad (4.9)$$

La liste des dipôles de force, calculés grâce à l'équation (4.8), est présentée en annexe (annexe V). Le facteur f a été ajusté en comparant les énergies de barrière évaluées à partir du modèle Lennard-Jones à la correction (4.9). Plus précisément, on a évalué la courbe d'énergie d'un adatome le long du substrat sur plusieurs sites. L'adatome était déplacé au voisinage d'un îlot formé de quelques dizaines d'atomes. Ce calcul nous a permis de comparer l'énergie des points de selle et la composante u_{xx} du tenseur de déplacement à la surface du substrat. La constante de proportionnalité entre δE_{el} et u_{xx}^{selle} ainsi obtenu était telle que f devait être approximativement égal à 8. Une vérification semblable étant beaucoup plus difficile à réaliser pour un autre type de transition, on a pris cette valeur comme correction de tous les dipôles de force. La grandeur de ce facteur indique que le calcul de dipôles de force à l'aide des premiers voisins est très approximative. On n'a malheureusement pas trouvé de façon alternative pour les évaluer.

4.4.2.2 Champ de déplacement dans le substrat

Quelques travaux utilisant un algorithme Monte-Carlo^[22,28] évaluent la déformation du substrat et des couches déposées à l'aide d'un potentiel harmonique relaxé à chaque étape. On a vu au chapitre précédent les calculs qui mènent à l'évaluation du champ de déplacement dans le substrat au voisinage d'un îlot trapézoïdal. On continue dans la même lancée dans l'objectif de construire un modèle analytique donnant le champ de déplacement dans le substrat par un îlot de forme quelconque et le champ de déplacement sur le dessus d'un tel îlot. Le traitement de l'élasticité

se fera donc par couches.

On a trouvé au chapitre précédent qu'un îlot de hauteur h et de largeur L crée un champ de déplacement

$$u(x) = a\kappa \left\{ 2\frac{x}{a} + \left[1 - \left(\frac{x}{a}\right)^2 \right] \log \left| \frac{a+x}{a-x} \right| \right\}. \quad (4.10)$$

avec [(3.22)]

$$\kappa = \frac{\alpha}{4} \frac{\mu_A}{\mu_A + \mu_S} [1 - \exp(-a_1 L + a_2)] [1 - \exp(-b_1 h / (L - h) + b_2)].$$

Avec une telle formulation, l'ajout d'une couche à la hauteur h fait augmenter κ de $\delta\kappa = \kappa(L, h) - \kappa(L, h - 1) \approx \partial_h \kappa$. La couche ajoutée a une longueur $l = L - h$ et sa contribution est donc

$$\delta\kappa(L, h, l) = \frac{\alpha}{4} \frac{\mu_A}{\mu_A + \mu_S} [1 - \exp(-a_1 L + a_2)] \left[\frac{b_1 L}{l^2} \exp(-b_1 h / l + b_2) \right]. \quad (4.11)$$

Ainsi, en utilisant la linéarité des équations de la théorie de l'élasticité, on peut tenter de construire κ couche par couche. Par exemple, l'amplitude du champ de déplacement d'un îlot formé de n couches ($h = 1, 2, \dots, n$) de largeur l_1, l_2, \dots, l_n (avec $L = l_1$) pourra être approximée par :

$$\begin{aligned} \kappa &= \sum_{h=1}^n \delta\kappa(l_1, h, l_h) \\ &= \frac{\alpha}{4} \frac{\mu_A}{\mu_A + \mu_S} [1 - \exp(-a_1 l_1 + a_2)] b_1 l_1 \left[\sum_{h=1}^n \frac{1}{l_h^2} \exp(-b_1 h / l_h + b_2) \right] \end{aligned} \quad (4.12)$$

4.4.2.3 Champ de déplacement du dessus d'un îlot

Trouvons maintenant le champ de déplacement du dessus d'un îlot. Cette fois, on s'attend à ce que le champ de déplacement soit principalement linéaire avec la position :

$$u_x(x) = Mx + o(x^3), \quad (4.13)$$

où M est un paramètre dépendant de L et h (ou encore h et l). Poser le champ de déplacement comme une fonction strictement linéaire est toutefois trop imprécis ;

avec $u_{xx} = M$, la barrière d'énergie (équation 4.9) reste homogène. Comme le mentionnent Schroeder et Wolf^[26], les inhomogénéités du champ de déplacement de la couche supérieure de l'îlot affectent de façon importante la diffusion des adatoms qui s'y trouvent. L'ajout d'un terme cubique permettra d'inclure ces inhomogénéités au premier ordre.

En observant les données numériques, on a également constaté qu'un phénomène de relaxation du bord de l'îlot, indépendant du désaccord de maille, était toujours présent. Ce phénomène est semblable à celui de l'augmentation de l'espacement entre les premières couches d'une surface (appelé relaxation de surface). En général, son effet sur la barrière d'énergie est inclus dans la définition de la barrière de Schwöbel. Ajoutons donc cette petite correction au modèle. On écrit finalement

$$u_x(x) = \alpha (Mx + gx^3) + u_{Sh}(x). \quad (4.14)$$

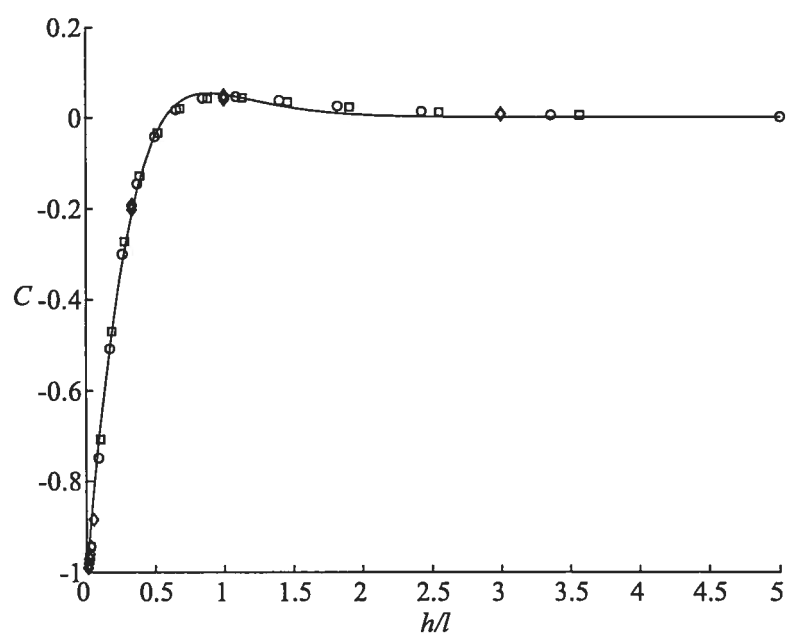
Il ne reste plus qu'à trouver comment dépendent M , g et u_{Sh} de h et l . L'argument d'invariance d'échelle utilisé au chapitre 3 peut être à nouveau invoqué ; on trouve plus commode de réécrire l'équation (4.14) sous la forme :

$$u_x(\xi) = l \alpha C \xi (1 + D\xi^2) + l u_{Sh}(\xi), \quad (4.15)$$

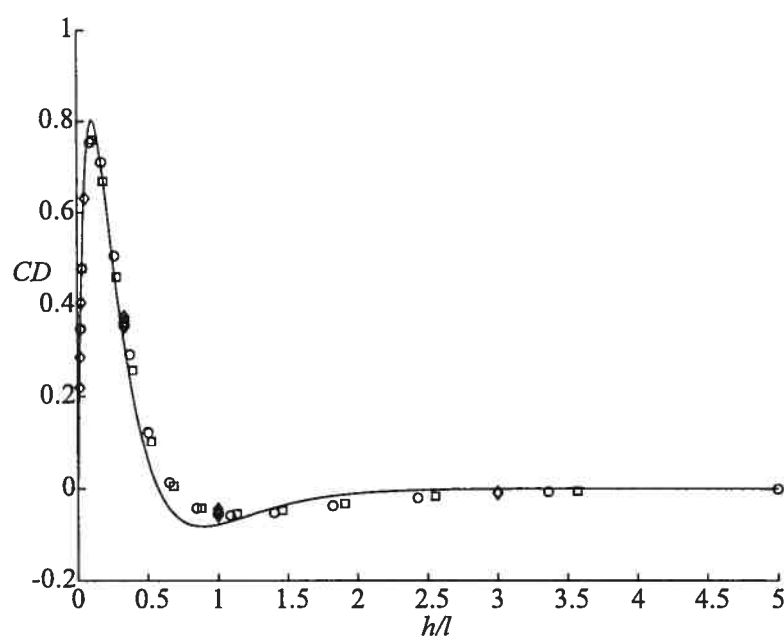
où l est la longueur de la couche considérée et $\xi = x/l$. C et D sont des paramètres uniquement fonction de h/l .

Peu d'éléments théoriques viennent étayer la forme analytique que prennent C et D . La seule contrainte *a priori* est donnée par les cas limites $h/l \rightarrow 0$ et $h/l \rightarrow \infty$. Le cas $h/l \rightarrow 0$ est celui où l'îlot n'est formé que d'une couche très longue. Dans cette situation, le substrat l'emporte : la couche doit se déformer pour adopter le paramètre de maille du substrat, ce qui donne $u_{xx} = -\alpha$ (ou encore $u_x = -l\alpha$). On en conclut que $C(h/l = 0) = -1$ et $D(h/l = 0) = 0$. D'autre part, si $h/l \rightarrow \infty$, la hauteur de l'îlot dépasse plusieurs fois la largeur de sa couche supérieure. Or, plus h augmente, plus les contraintes élastiques diminuent. On devrait donc trouver dans cette limite que $u_{xx} = 0$, c'est-à-dire $C(h/l \rightarrow \infty) = 0$.

On propose les formes *ad hoc* respectant ces contraintes et donnant d'assez bons



(a)



(b)

FIG. 4.10: Paramètres C et D (équations (4.16),(4.17)) en fonction du rapport h/l . (a) Coefficient du terme linéaire de l'équation (4.15). (b) Coefficient du terme cubique de l'équation (4.15). Les points sont tirés d'îlots dont la largeur à la base varie entre 20 et 80 atomes.

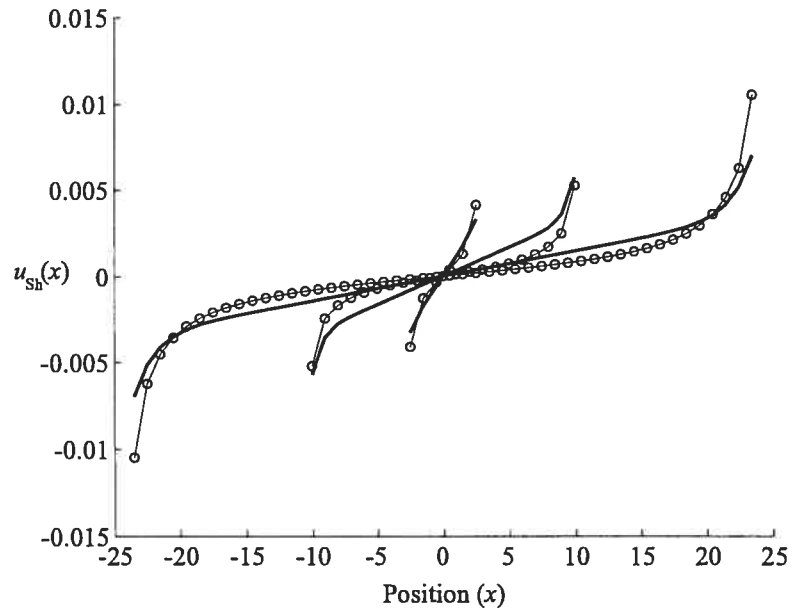


FIG. 4.11: Comparaison entre les données numériques et le modèle pour la composante indépendante de α du champ de déplacement du dessus d'un îlot. Les courbes foncées sont les courbes théoriques, les cercles représentent le déplacement de chaque atome. Les trois séries de points sont tirées d'îlots ayant une base de 40 atomes de largeur. Les deux axes sont en unités de distance interatomiques.

c_1	3.49
c_2	3.31
d_1	1.5
d_2	15
s_1	6.9×10^{-3}
s_2	3×10^{-9}
s_3	30

TAB. 4.1: Valeurs numériques des paramètres des équations (4.16), (4.17) et (4.18) obtenues pour le solide Lennard-Jones.

résultats lorsque comparées aux données numériques (voir figure 4.10) :

$$C(h/l) = \frac{c_1 h/l - 2}{\exp(c_2 h/l) + 1} \quad (4.16)$$

$$D(h/l) = d_1 [\exp(-d_2 h/l) - 1] \quad (4.17)$$

De même, u_{sh} est écrit :

$$u_{sh}(\xi) = s_1 \xi + s_2 \sinh s_3 \xi, \quad (4.18)$$

avec s_1 , s_2 et s_3 des constantes ajustées aux données. La figure 4.11 montre une comparaison entre u_{sh} et quelques données numériques. Il est bon de mentionner que les équations (4.16), (4.17) et (4.18) sont strictement empiriques ; leur choix est donc uniquement basé sur le fait qu'elles sont en assez bon accord avec les données numériques.

Le tableau 4.1 donne la valeur numérique des paramètres introduits ici.

4.4.2.4 L'algorithme

Muni de tous les ingrédients, on est finalement prêt à établir l'algorithme de calcul qui donnera en bout de ligne l'énergie de barrière corrigée pour chaque adatome.

Supposons la configuration initiale donnée. Le programme construit tout d'abord la «structure de couches» de la configuration ; cette structure est enregistrée en allocation dynamique sous la forme d'un arbre dont chaque noeud est une couche.

À chaque étape, le calcul de l'énergie se fait d'abord en calculant u_{xx} . Toutes les couches formant des dessus d'îlots ont un champ de déplacement donné par l'équation (4.15). Pour les couches sur lesquelles sont déposées d'autres couches, on inclut deux contributions. On inclut tout d'abord le champ de déplacement d'une couche libre [éq. (4.15)]. On ajoute ensuite le champ de déplacement causé par les couches supérieures [éq. (4.12)].

Finalement, l'énergie de barrière est modifiée à l'aide de l'équation (4.9).

4.5 Discussion

Avouons-le, l'algorithme, qu'on voulait simple, s'avère finalement assez complexe. L'écriture du programme n'a d'ailleurs pas été facile. Trouver la réponse à la ques-

tion : «fonctionne-t-il correctement ?» est tout aussi difficile.

En fait, cet algorithme comporte une faille importante (mais dont les conséquences sont difficiles à évaluer) : il ne respecte pas, en général, la condition du bilan détaillé. Cette condition assure que le système se dirige nécessairement vers l'équilibre, c'est-à-dire que la distribution des états traversés par le système tend vers la distribution de Boltzmann. La condition du bilan détaillé s'écrit, dans notre cas^[29] :

$$\frac{p_{\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}}}{p_{\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}}} = e^{-\beta(E_{\mathbf{B}} - E_{\mathbf{A}})}, \quad (4.19)$$

où $E_{\mathbf{A}}$ et $E_{\mathbf{B}}$ sont les énergies totales associées aux configurations \mathbf{A} et \mathbf{B} , et $p_{\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}}$ et $p_{\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}}$ sont les probabilités de passer de \mathbf{A} à \mathbf{B} et de \mathbf{B} à \mathbf{A} .

Cette condition est respectée pour un adatome qui diffuse sur une surface sans rencontrer de voisins : la correction à la barrière d'énergie pour les transitions $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}$ et $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}$ est dans ce cas exactement la même puisqu'on n'a fait que modifier la hauteur du point de selle. On trouve donc effectivement $p_{\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}}/p_{\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}} = 1$. La situation devient moins simple lorsque la structure et, par conséquent, le champ de déplacement sont modifiés lors de transitions de l'adatome. Les corrections au point de selle évaluées à partir de la configuration \mathbf{A} et à partir de la configuration \mathbf{B} peuvent maintenant différer. Si on note $\delta E_{\text{el}}(\mathbf{A})$ et $\delta E_{\text{el}}(\mathbf{B})$ les corrections au points de selle évalués de \mathbf{A} et de \mathbf{B} , on trouve ($E_{\mathbf{AB}}$ et $E_{\mathbf{BA}}$ sont les énergies de barrières «génériques») :

$$\begin{aligned} \frac{p_{\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}}}{p_{\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}}} &= \frac{e^{-\beta(E_{\mathbf{AB}} + \delta E_{\text{el}}(\mathbf{A}))}}{e^{-\beta(E_{\mathbf{BA}} + \delta E_{\text{el}}(\mathbf{B}))}} \\ &= e^{-\beta[(E_{\mathbf{B}} - E_{\mathbf{A}}) + (\delta E_{\text{el}}(\mathbf{A}) - \delta E_{\text{el}}(\mathbf{B}))]}. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Le passage de \mathbf{A} à \mathbf{B} impose donc une (généralement très faible) variation de l'énergie totale : $E_{\mathbf{B}} \rightarrow E'_{\mathbf{B}} = E_{\mathbf{B}} + [\delta E_{\text{el}}(\mathbf{A}) - \delta E_{\text{el}}(\mathbf{B})]$. Cette variation n'est pas en soi un problème et peut même avoir sa raison d'être. Le problème vient plutôt de l'impossibilité de s'assurer de la cohérence globale des variations d'énergie. L'algorithme proposé dans ce travail ne peut assurer que le passage de \mathbf{A} à \mathbf{B} par deux chemins différents dans l'espace des configurations mènera à la même variation d'énergie totale en \mathbf{B} , $E'_{\mathbf{B}} - E_{\mathbf{B}}$.

Cette conclusion pourrait signifier que l'état d'équilibre ne sera jamais atteint, ou bien que le système dérive dans une direction non-physique. Il se peut néanmoins que le comportement du système soit correct. Les calculs présentés au chapitre suivant devront donc être pondérés d'un soupçon de suspicion.

À la fin du chapitre 5, après avoir présenté quelques résultats, on proposera des améliorations à apporter à cet algorithme.

CHAPITRE 5

RÉSULTATS ET DISCUSSION

«— Garçon ! J'avais commandé des îlots *stables* !

— Monsieur, leur préparation prend du temps. J'espère que vous n'êtes pas pressé !»

Le grand nombre de paramètres laissés ajustables dans l'algorithme Monte-Carlo nous donne l'embarras du choix quant aux expériences à accomplir. Faire un survol complet de l'espace des paramètres dépasse les objectifs de ce travail. On se concentrera donc sur quelques cas autant pour leur intérêt physique que comme validation de l'algorithme. Comme on le verra bientôt, bien qu'on observe la formation d'îlots, on n'a trouvé aucun jeu de paramètres tel qu'il soit évident que le réseau obtenu soit *stable*. On présentera donc les résultats de simulations avec et sans élasticité et on portera principalement notre attention sur le phénomène de mûrissement. Le chapitre se terminera par un ensemble d'observations sur le modèle Monte-Carlo.

5.1 Mûrissement et coalescence

Lorsque les conditions sont favorables à la formation d'îlots (stables ou non), les principaux mécanismes qui concourent à cette formation sont le mûrissement et la coalescence*. Le premier phénomène consiste en une «évaporation» des plus petits îlots au profit des plus grands et se fait donc par diffusion d'adatoms sur la surface. La coalescence, quant à elle, se produit lorsque deux (ou plusieurs) îlots se touchent pour n'en former qu'un. Des îlots peuvent entrer en contact à cause de l'augmentation de leur taille (ce qu'on appelle la coalescence *statique*) ou bien parce qu'ils se rencontrent au fil de leur déplacement (coalescence *dynamique*).

Les simulations Monte-Carlo qui ont été faites nous ont permis d'observer ces deux phénomènes. Le mûrissement est un phénomène qui se prête plus facilement à une étude quantitative. Dans ce qui suit, on présente la théorie du mûrissement d'Ostwald, à laquelle on comparera ensuite nos résultats.

*Les mécanismes d'agrégation sur une surface sont présentés en détail dans [30].

5.1.1 Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement est un phénomène généralement observé dans des systèmes qui comportent deux phases qui se séparent, comme la formation de cristaux dans un liquide ou la formation de domaines de spins alignés dans le modèle d'Ising. La tendance à réduire l'interface entre les deux phases fait croître les plus grands domaines au dépens des plus petits. La théorie du mûrissement d'Ostwald, développée au début des années 60 par Lifshitz, Slyozov^[31] et indépendamment par Wagner^[32], prédit que, dans la limite où la densité des domaines est très faible, leur taille moyenne ($\langle R \rangle$) croît avec le temps selon un loi de puissance :

$$\langle R(t) \rangle = \langle R \rangle_0 (1 + Kt)^{1/(\nu+2)}, \quad (5.1)$$

où ν peut prendre les valeurs 0, 1 ou 2. Plus précisément, les auteurs prédisent qu'en tout temps, il existe une longueur critique R^* qui implique que tous les domaines tels que $R > R^*$ croissent alors que tous ceux qui sont $R < R^*$ décroissent, pour finalement disparaître[†]. À mesure que les petits îlots disparaissent, $\langle R \rangle$ et R^* augmentent ; des îlots de plus en plus grands cessent donc de croître pour ensuite disparaître. En outre, les auteurs ont démontré que la distribution de taille des domaines avait une forme indépendante du temps lorsque cette taille est normalisée par la taille moyenne :

$$f(R_{t_1}/\langle R \rangle_{t_1}, t_1) = f(R_{t_2}/\langle R \rangle_{t_2}, t_2). \quad (5.2)$$

La valeur de ν dans l'équation (5.1) varie selon la géométrie du système et selon le mécanisme limitant la croissance (voir [30]). Dans le cas qui nous concerne, soit la croissance d'îlots bidimensionnels sur une surface unidimensionnelle, la valeur de ν est la même que dans le cas d'îlots tridimensionnels sur une surface bidimensionnelle, soit $\nu = 2$.

[†]Sous certaines conditions $R^* = \langle R \rangle$.

5.2 Résultats et analyse

Dans toutes les simulations, on a fixé l'échelle d'énergie à $\epsilon_{SS} = 0.2$ eV. Comme les températures de simulations varient entre 300 K et 500 K, on a exploré la fenêtre $0.13\epsilon_{SS} < k_B T < 0.22\epsilon_{SS}$. Rappelons que ϵ_{SS} est l'énergie d'un lien et non l'énergie de barrière pour la diffusion d'un adatome sur une surface. On peut trouver dans l'annexe V que l'énergie de barrière générique pour la transition d'un adatome sur une surface (transition numéro 15) est $.593\epsilon_{SS}$. L'échelle de temps est, quant à elle, en unités de temps Monte-Carlo («pas Monte-Carlo», pMC). Un pas Monte-Carlo correspond à la période moyenne d'oscillation d'un adatome autour de son minimum d'énergie. Pour retrouver un temps physique, il suffit donc de diviser le temps Monte-Carlo par la fréquence d'essai typique d'un adatome sur une surface, de l'ordre de 10^{12} s^{-1} ou 10^{13} s^{-1} .

Sauf indication contraire, on a pris $z_0 = .39$ (voir la fin du chapitre 3 pour une description de ce paramètre).

5.2.1 Formation d'îlots causée par l'adhérence

Une première série de simulations a été faite à l'aide de l'algorithme Monte-Carlo cinétique sans y inclure la correction due à l'élasticité. Le bilan détaillé est respecté dans ces conditions. On a étudié le comportement d'un adsorbat qui ne mouille pas le substrat. Le taux de couverture pour ces simulations était de 0.5 ML, 1 ML et 2 ML. Au départ, les adatomes ont été déposés très rapidement (2000 adatomes en environ 100 000 pMC), puis le système a évolué sans dépôt ultérieur. La figure 5.1 présente quelques exemples de telles simulations.

Ces figures permettent de voir d'un seul coup d'oeil le phénomène de mûrissement qui est à l'oeuvre. Plusieurs petits îlots se forment dès les premiers instants, puis beaucoup disparaissent au profit des plus gros. Même chez ceux qui prennent initialement de l'ampleur, certains commencent à diminuer puis disparaissent complètement. En observant les figures 5.1(a) et 5.1(b), on peut comparer les effets de la température. En (a) ($T = 350$ K), les bandes bien verticales indiquent que les îlots sont très peu mobiles et que les changements dans la morphologie de surface sont dûs à la diffusion des adatomes. En (b) ($T = 500$ k), on voit que les mouvements de la surface sont moins ordonnés, ce qui peut accélérer le mûrissement en favorisant les

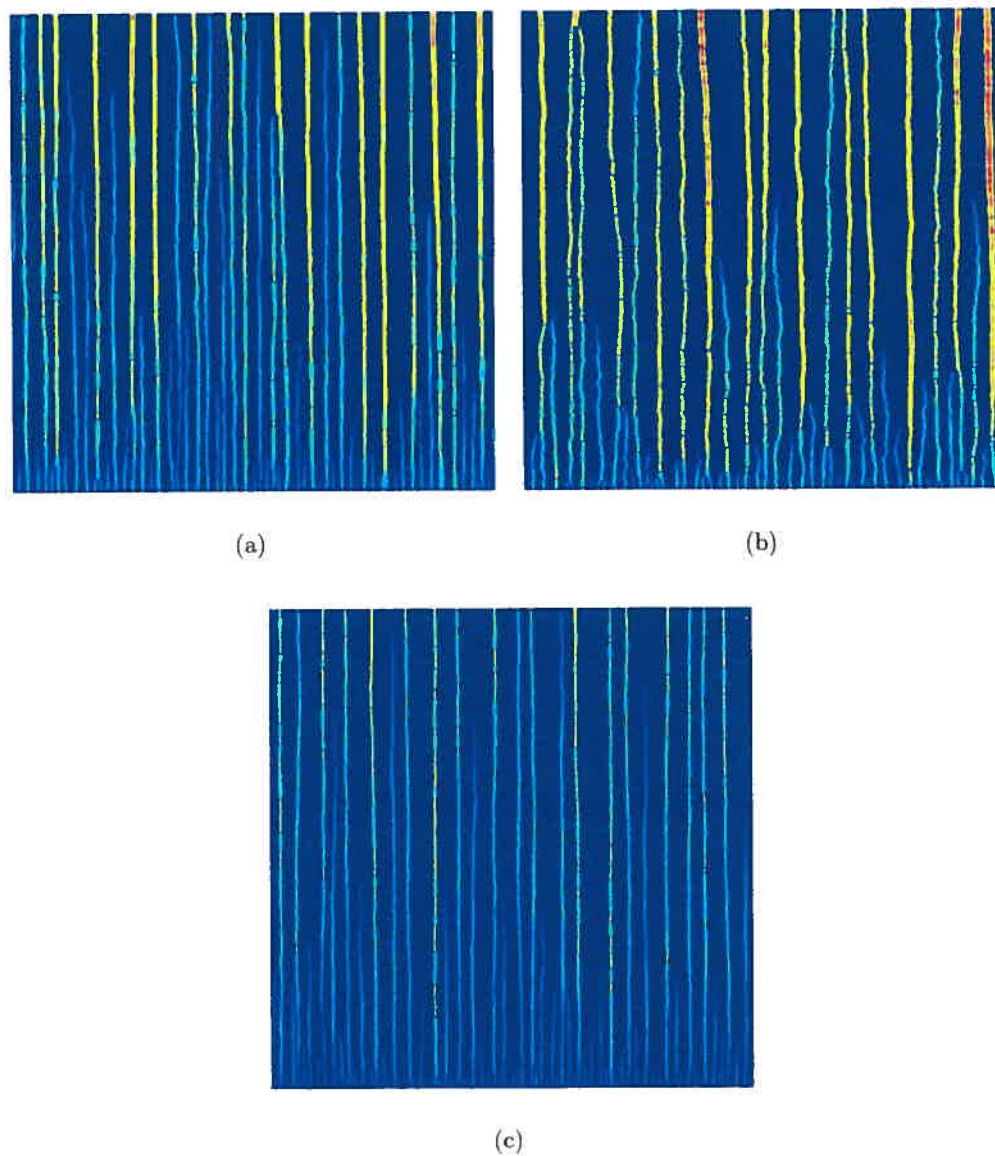


FIG. 5.1: Évolution temporelle de trois systèmes. Le temps est en ordonnées et la position sur le substrat en abscisse. L'échelle de couleur indique la hauteur des îlots. (du bleu, $h = 0$, au rouge, $h = 15$) (a) Largeur de 1000 sites, température de 350 K, taux de couverture de 2 ML, $\epsilon_{AA} = 0.2$ eV, $\epsilon_{SA} = 0.1$ eV. La hauteur de l'image correspond à un temps de simulation d'environ 1.1×10^8 pMC; (b) Même chose qu'en a) mais à une température de 500 K. Le temps de la simulation est 1.4×10^9 pMC; (c) Largeur de 2000 sites, température de 425 K, taux de couverture de 1 ML, $\epsilon_{AA} = 0.2$ eV, $\epsilon_{SA} = 0.15$ eV.

phénomènes de coalescence.

On peut également remarquer l'auto-similarité de ces figures : il s'agit là d'une propriété typique d'un système soumis au mûrissement d'Ostwald. La figure 5.2 montre cette auto-similarité d'une façon différente, en superposant l'évolution temporelle de la taille de quelques îlots. Chaque courbe est normalisée par le temps de vie de l'îlot et par la taille maximale approximative qu'il atteint.

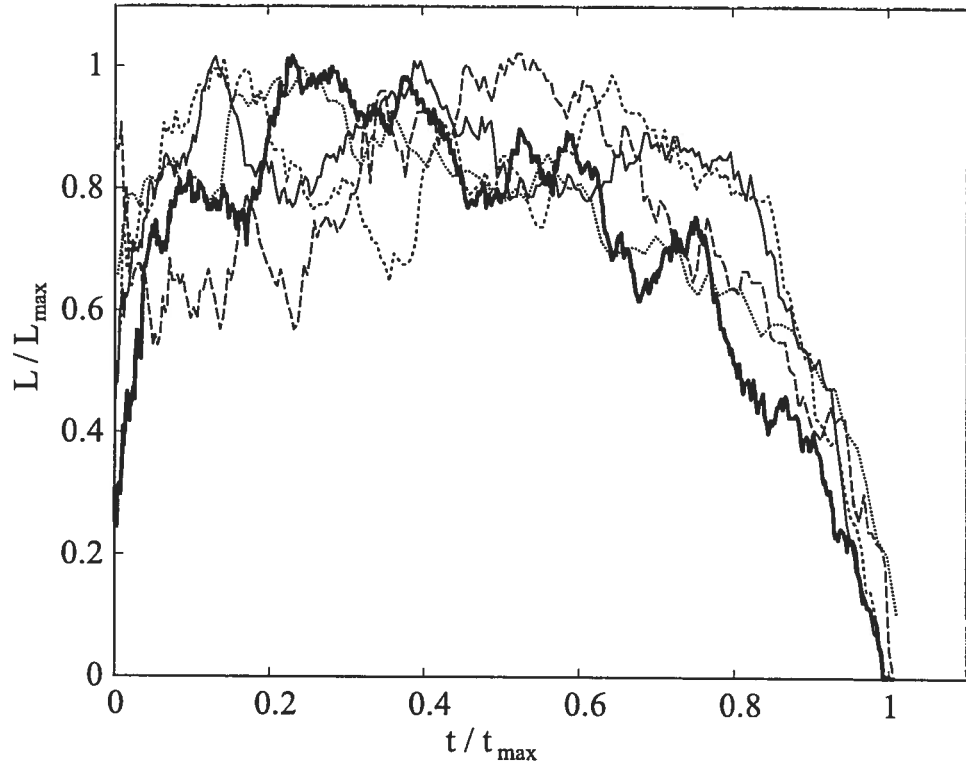
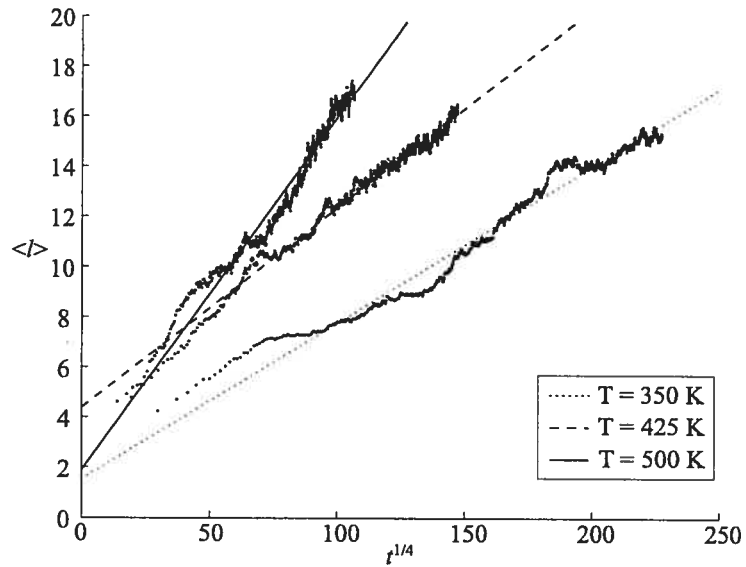


FIG. 5.2: Évolution temporelle de la taille de quelques îlots.

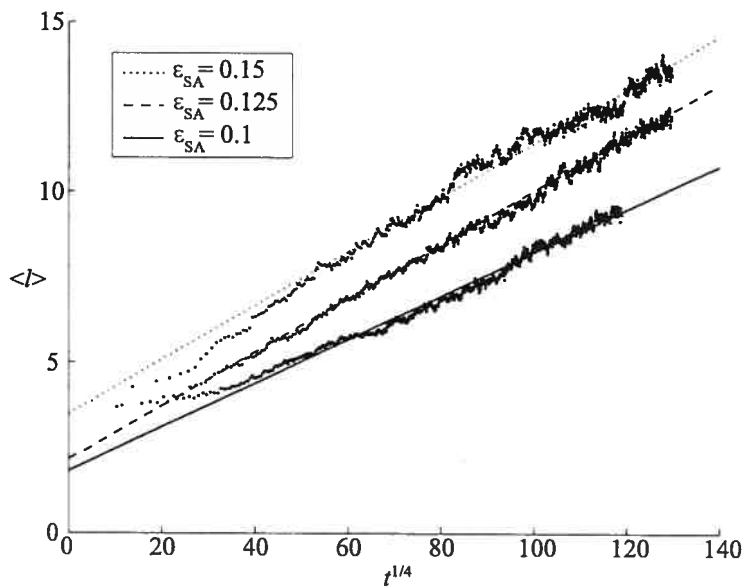
On a vu dans la section précédente que l'évolution de la taille moyenne des îlots devait être en $t^{1/4}$. La figure 5.3 montre que les données collent assez bien avec cette prévision, surtout en fin de simulation. La «taille moyenne» à un instant donné n'est pas égale à la moyenne de la largeur des îlots ; $\langle l \rangle$ est défini comme le premier zéro de la fonction de corrélation de hauteur de l'adsorbat^[33] :

$$G(r) = \langle h(0)h(r) \rangle - \langle h \rangle^2, \quad (5.3)$$

$h(r)$ étant la hauteur de l'adsorbat à la position r sur le substrat. Cette fonction permet de définir la taille caractéristique des îlots de façon non-ambiguë même lorsque des îlots se forment sur une couche de mouillage. Pour des îlots facilement distin-



(a)



(b)

FIG. 5.3: Taille moyenne des îlots en fonction du temps. (a) Taille moyenne en fonction du temps pour trois systèmes de même taille (largeur de 1000 sites), de même taux de couverture ($\theta = 2$ ML) et de mêmes paramètres d'énergie ($\epsilon_{AA} = 0.2$ eV, $\epsilon_{SA} = 0.15$ eV). (b) Taille moyenne en fonction du temps pour trois systèmes de même taille (largeur de 2000 sites), de même taux de couverture ($\theta = 1$ ML) et de même température ($T = 425$ K). Les droites sont ajustées aux données (sans éliminer de points) par moindres carrés. Voir le texte pour la définition précise de $\langle l \rangle$.

guables, $\langle l \rangle$ correspond à peu près à $\langle R \rangle$.

La figure 5.3(a) montre la dépendance de la température sur $\langle l \rangle$. Des calculs précis pourraient permettre de trouver explicitement cette dépendance. On se contente ici d'observer que le mûrissement est d'autant plus rapide que la température est élevée. La figure 5.3(b) indique quant à elle que la différence $\epsilon_{AA} - \epsilon_{SA}$ n'affecte l'évolution du système que dans l'étape initiale de nucléation. Plus ϵ_{SA} est grand, plus la mobilité est réduite et plus le détachement des îlots déjà existant est difficile, d'où la formation de plus grands îlots dans les premières étapes.

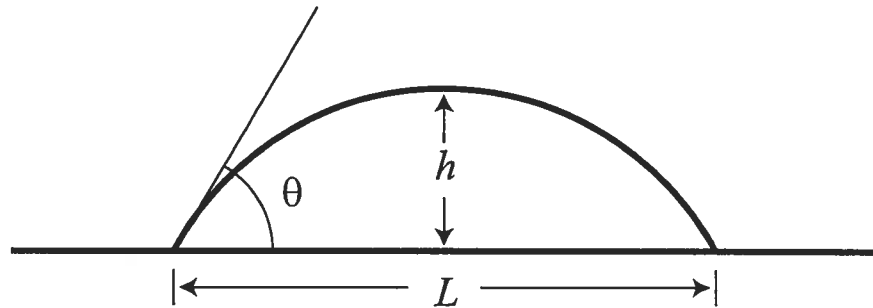


FIG. 5.4: Gouttelette sur une surface.

Ces simulations ont aussi permis de vérifier que même pour de très petits îlots bidimensionnels, la formule de Young-Dupré, donnant l'angle de contact d'une gouttelette sur une surface, est à peu près respectée. Cette formule, qui s'applique à une gouttelette qui a la forme d'une portion de sphère (voir figure 5.4), est :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SS} - \gamma_{SA}}{\gamma_{AA}}, \quad (5.4)$$

où θ est l'angle entre le substrat et la paroi de la gouttelette à leur point de contact et les γ sont les énergies de surface et d'interface. Dans notre cas, les termes d'énergie de surface sont donnés par l'équation (3.12) (page 32). Sur un réseau triangulaire, la notion d'angle de contact est toutefois moins claire. On peut généraliser la définition de Young-Dupré en reliant θ à $r = h/L$, le rapport d'aspect d'un îlot. Attention : on reste cohérent avec le chapitre 3 et on pose encore h égal au nombre de couches ; le «vrai» rapport d'aspect est donc $r' = \sqrt{3}h/2L = \sqrt{3}r/2$. On peut facilement calculer qu'une gouttelette ayant un rapport d'aspect r a un angle de contact avec

le substrat de

$$\cos \theta = \frac{1 - 3r^2}{1 + 3r^2}, \quad (5.5)$$

et donc :

$$\frac{1 - 3r^2}{1 + 3r^2} = \frac{\gamma_{SS} - \gamma_{SA}}{\gamma_{AA}},$$

ou encore, en utilisant les équations (3.12) et en isolant r :

$$r = \sqrt{\frac{\epsilon_{AA} - \epsilon_{SA}}{3\epsilon_{SA}}}. \quad (5.6)$$

Dans toutes les simulations, le rapport d'aspect moyen des îlots devient rapidement constant. La figure 5.5 est un exemple typique de l'évolution du rapport d'aspect en fonction du temps. La valeur théorique calculée à l'aide de la formule de Young est en très bon accord avec le cas où $\epsilon_{AA} - \epsilon_{SA} = 0.05$ eV. La formule perd cependant sa précision lorsque cette différence augmente. À long terme, on devrait toutefois s'attendre à ce que la formule de Young soit respectée pour tous les paramètres d'énergie, puisque les îlots finiront par atteindre une taille macroscopique.

5.2.2 Formation d'îlots causée par l'élasticité

Une première série de simulations a été faite en fixant $\epsilon_{SA} = \epsilon_{AA} = \epsilon_{SS}$ et en variant la température, le taux de couverture et le désaccord de maille. L'espace exploré est donc celui du diagramme de phase tout à fait au centre de la figure 3.6. On pourrait donc s'attendre à rencontrer deux phases différentes, soit un adsorbat uniforme et la formation d'îlots qui mûrissent. En fait, même pour des désaccords de maille nuls, la condition $\epsilon_{AA} = \epsilon_{SA}$ est la frontière de deux phases, soit le mûrissement si $\epsilon_{AA} > \epsilon_{SA}$ et l'adsorbat uniforme si $\epsilon_{AA} < \epsilon_{SA}$. On remarquera donc que même pour $\alpha = 0$ l'adsorbat adopte un certain relief.

Un point a été négligé jusqu'à maintenant. Comme on le fait remarquer au chapitre 2, le désaccord de maille peut être négatif ou positif. On a vu au chapitre 4 que la correction aux énergies de barrière due à l'élasticité est linéaire en α . Le signe du désaccord de maille affecte donc assurément la dynamique d'un système hétéroépitaxial. Pour les simulations, on a malheureusement négligé ce point, si bien

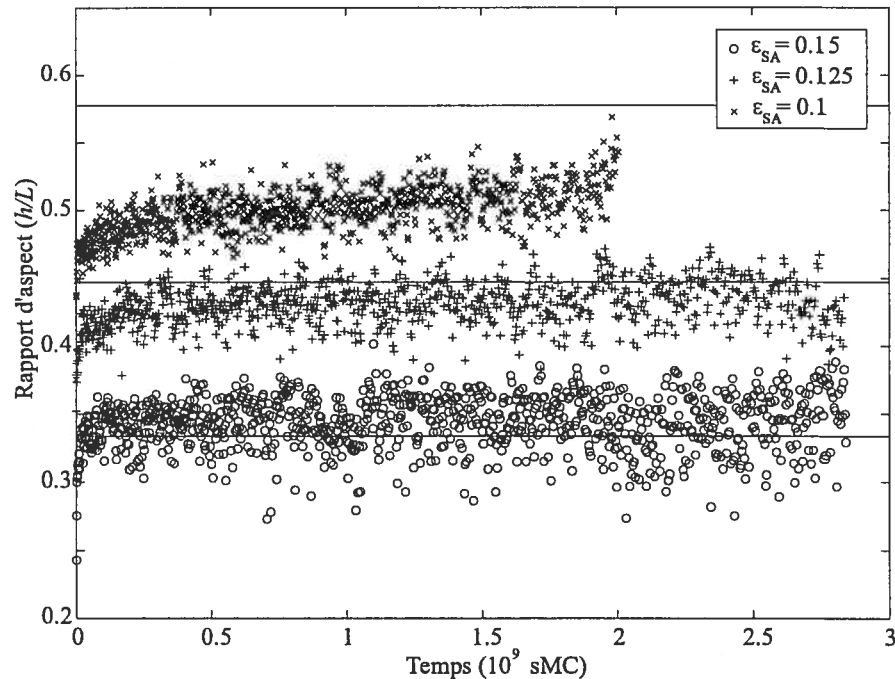


FIG. 5.5: Évolution du rapport d'aspect moyen. La température du système est 425 K et le taux de couverture, $\theta = 1$ ML. Dans toutes ces simulations, $\epsilon_{AA} = \epsilon_{SS} = 0.2$ eV. Les lignes continues sont les valeurs théoriques pour chaque courbe.

que la plupart des simulations ont été faites pour un désaccord de maille positif. En outre, les quelques simulations de systèmes avec désaccords de maille négatifs n'ont pas mené à la même configuration qu'un système équivalent avec désaccord de maille négatif. On a en effet observé que quelque soit T et α , un système sans îlots est toujours favorisé. Or, les expressions liées à l'élasticité obtenues au chapitre 3 ne comportent que des termes en α^2 . On doit donc conclure que le signe du désaccord de maille n'affecte pas la configuration à l'équilibre et que deux systèmes identiques avec désaccords de maille opposés doivent aboutir à la même configuration finale. On reviendra sur ce point dans la discussion.

La figure 5.6 présente l'évolution de quatre systèmes hétéroépitaxiaux dont le désaccord de maille varie entre 0% et 6%. La comparaison avec la figure 5.1 permet de constater que les mécanismes qui sont ici à l'oeuvre sont très différents de ceux causés par l'adhérence au substrat. On remarque tout d'abord que les îlots sont, en général, plus mobiles (les bandes verticales sont plus sinueuses). Cette mobilité s'explique probablement par l'interaction désormais possible entre les îlots *via* le substrat. L'espacement assez régulier entre les îlots s'explique peut-être par cette

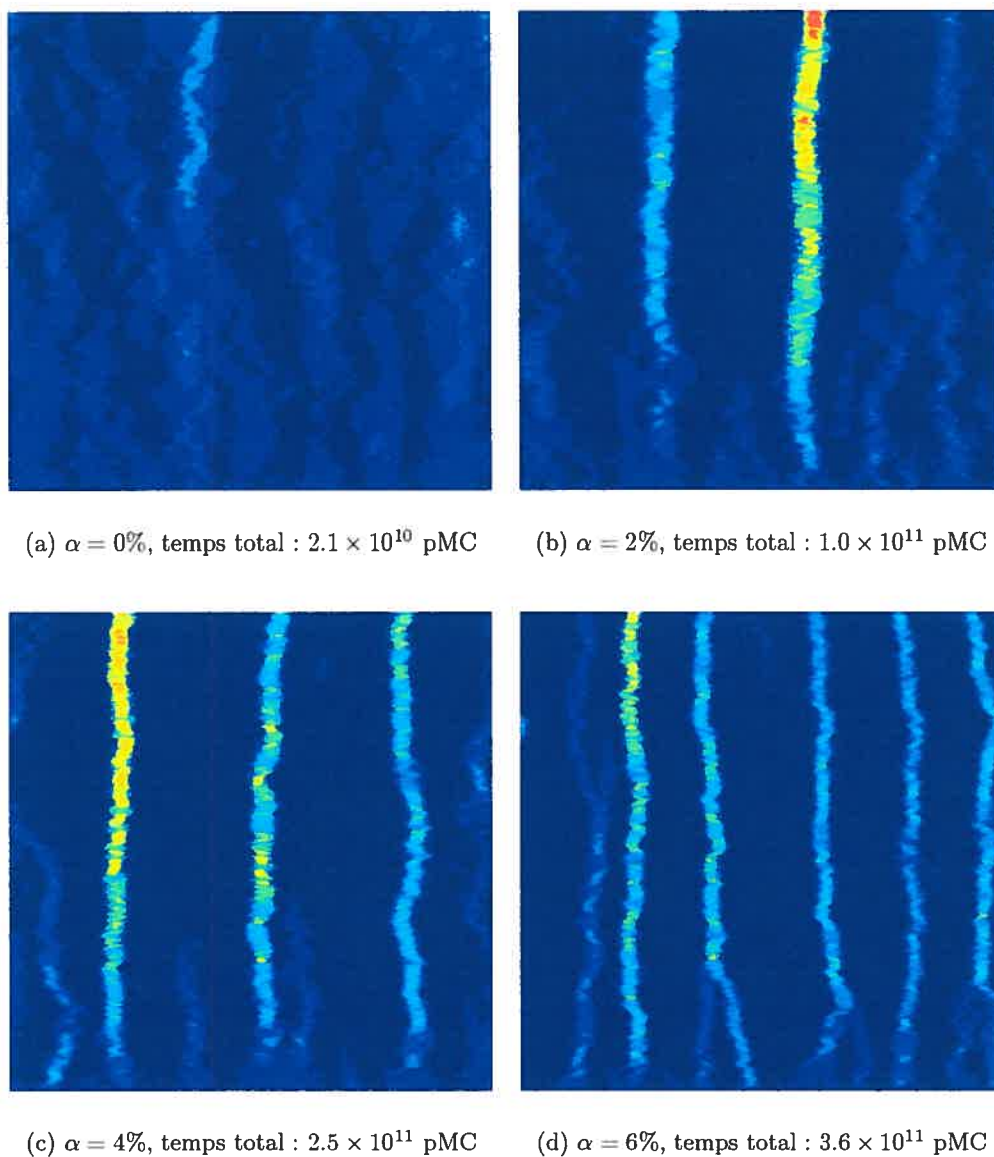


FIG. 5.6: Évolution temporelle de quatre systèmes avec contrainte élastique. Comme dans la figure 5.1, le temps est en ordonnée (l'échelle de temps varie d'une image à l'autre), la position sur le substrat en abscisse et la hauteur de l'adsorbat est indiquée par l'échelle de couleur (bleu : $h = 0$, rouge : $h = 10$). Tous les systèmes ont la même largeur (800 sites), la même température (300 K), le même taux de couverture (70%) et les mêmes paramètres d'énergie $\epsilon_{AA} = \epsilon_{SA} = \epsilon_{AA} = 0.2$ eV. Seul le désaccord de maille varie.

interaction ; il est cependant difficile de s'en assurer puisque le phénomène peut simplement être causé par la distribution initiale d'adatoms à peu près uniforme. La plus grande mobilité des îlots rend plus fréquent le phénomène de coalescence dynamique. Il semble d'ailleurs que la coalescence soit le mécanisme prépondérant dans le mûrissement des îlots en début de simulation.

Une autre observation concerne la forme des îlots. À la section précédente, on avait remarqué que le rapport d'aspect des îlots atteignait rapidement une valeur constante. Ainsi, un îlot qui grossit le fait en maintenant son rapport h/L constant. Dans le cas de l'élasticité, il semble que l'élément constant soit la largeur des îlots. L'ajout d'adatoms dans un îlot le pousse désormais à croître en hauteur. Ce phénomène peut s'expliquer en définissant une longueur critique au-delà de laquelle une couche sur le substrat est instable et «se replie» rapidement sur elle-même. Cette «transition 2D-3D» est connue^[22,34] et est souvent invoquée pour expliquer l'étroitesse de la distribution en taille des îlots.

La figure 5.7 est en faveur de cette dernière observation. La taille moyenne des îlots, $\langle l \rangle$ (dont la définition est donnée à la section précédente), augmente mais semble rapidement devenir constante. On a d'ailleurs observé que cette largeur limite est à peu près indépendante de la température et du taux de couverture.

Une autre série de simulations a aussi été lancée en mettant à profit les informations du chapitre 3 : on a posé $z_0 = 3$ dans le code Monte-Carlo, puis on a fixé les paramètres d'énergie à $\epsilon_{SA} = \epsilon_{SS} = 0.2$ eV et $\epsilon_{AA} = 0.26$ eV. Le résultat attendu est donc le diagramme de phase de la figure 3.8 (page 47). Il semble cependant que les approximations qu'on a dû faire pour élaborer la correction à l'énergie de barrière soient trop grandes : comme on le voit sur la figure 5.8, on observe bien la formation d'îlots, mais sans lien clair avec le diagramme de phase. En particulier, on n'a pu observer ni le régime de «fissures», ni le régime d'îlots stables. En outre, on observait du mûrissement même dans la zone du diagramme de phase qui prévoit le mode FM (c'est d'ailleurs le cas de la figure 5.8(a)).

Les observations faites plus haut sont cependant encore valables dans ce cas : il semble encore y avoir une largeur critique près de laquelle les îlots se maintiennent. Cette largeur semble aussi diminuer avec l'augmentation du désaccord de maille.

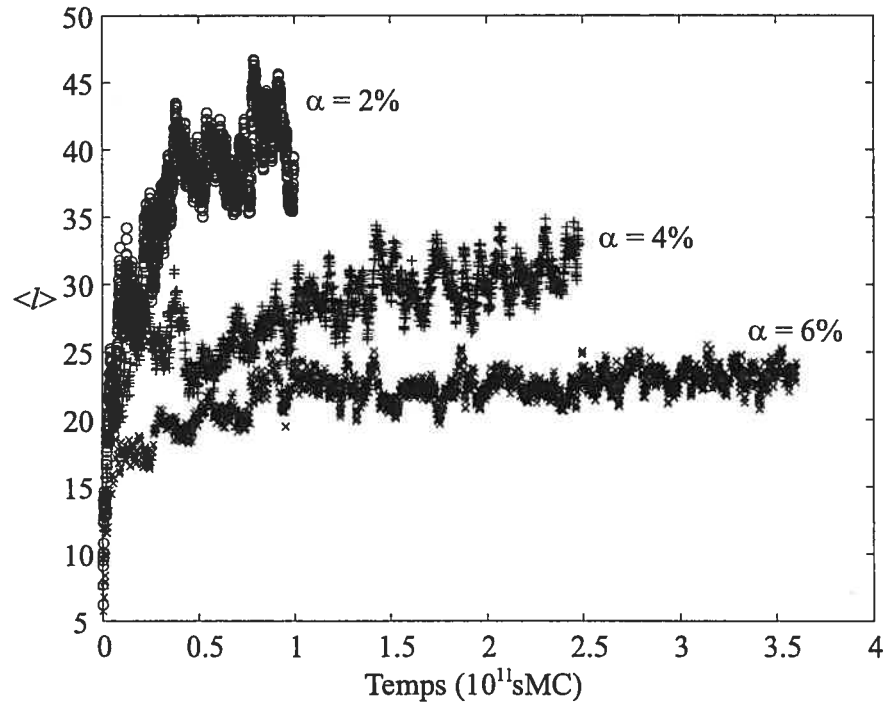
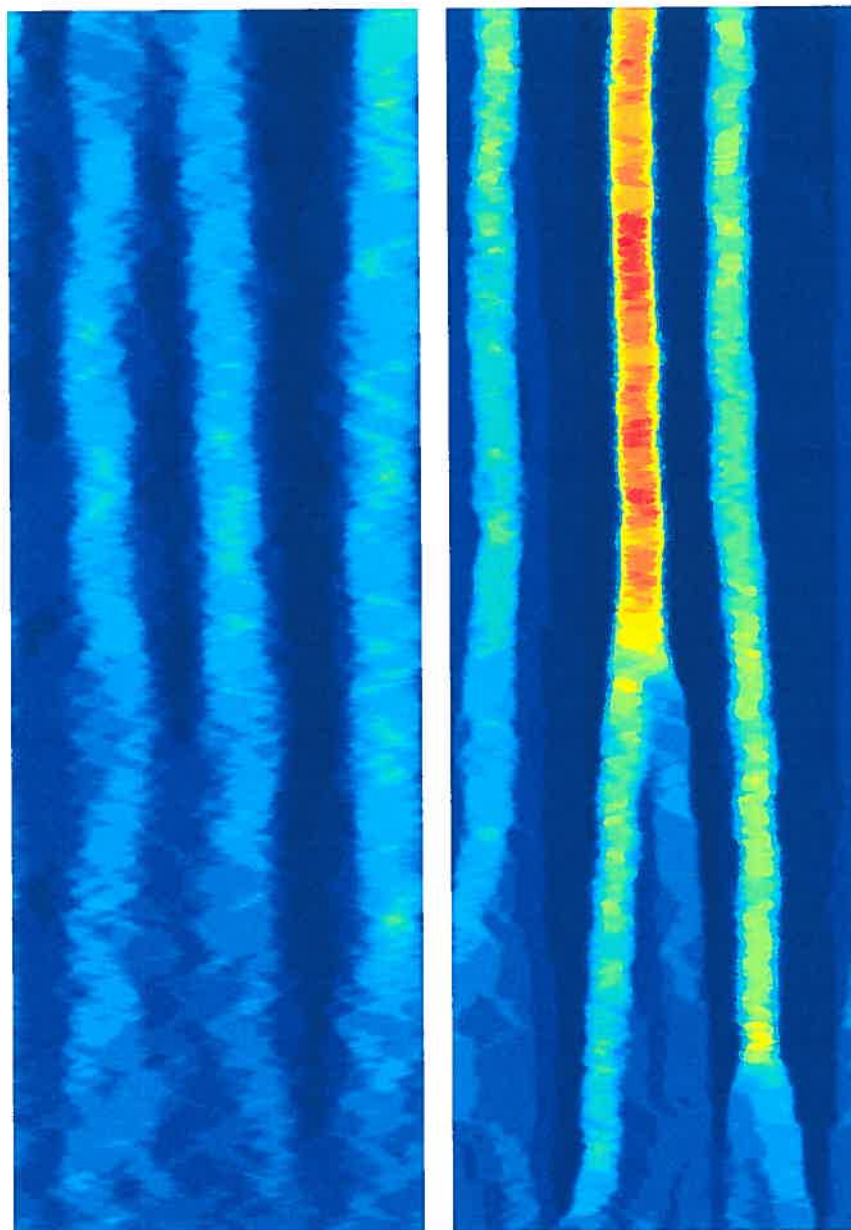


FIG. 5.7: Taille moyenne des îlots en fonction du temps pour trois désaccords de maille différents. Les trois systèmes comparés ont les mêmes taux de couverture ($\theta = 0.7$ ML) et sont à la même température (300 K).

5.3 Discussion

La section précédente, traitant de la formation d'îlots due à l'élasticité, ne fournit que des résultats qualitatifs. On pouvait en effet difficilement s'aventurer plus loin vu le problème de bilan détaillé mentionné à la fin du chapitre précédent. Quelle est l'importance de ce problème et que faudrait-il donc faire pour le régler ?

Les implications du non-respect du bilan détaillé sont certainement importantes. En effet, comme on le mentionnait plus haut, les simulations avec désaccord de maille négatif ont un comportement fort différent de celles avec désaccord de maille positif. En particulier, aucune des simulation avec $\alpha < 0$ n'a abouti à la formation d'îlots. Comme on le mentionnait plus haut, les configurations avec désaccords de maille positifs et négatifs devraient devenir semblables après un certain temps. Qu'on n'ait pas observé cette ressemblance peut s'expliquer par un temps de simulation trop court ; on pense cependant qu'il s'agit plutôt d'un problème dans le modèle. À la fin du chapitre 4, on a vu que le non-respect du bilan détaillé implique une dérive de l'énergie totale. Cette dérive pourrait inciter un système avec désaccord de



(a) $\alpha = 4\%$, temps total : 4×10^{11}
pMC

(b) $\alpha = 10\%$, temps total : 3×10^{11}
pMC

FIG. 5.8: Évolution temporelle de deux systèmes avec contrainte élastique ($z_0 = 3$). Comme dans les figures précédentes, la position des adatoms est en abscisse et le temps en ordonnée. La hauteur de l'adsorbate est décrite par l'échelle de couleur (bleu : $h = 0$, rouge : $h = 18$). Tous les systèmes ont la même largeur (400 sites), la même température (300 K) et le même taux de couverture (400%).

maille positif à former des îlots dans presque tous les cas (même ceux où le modèle analytique n'en prévoit pas) et inciter un système avec désaccord de maille négatif à ne jamais former d'îlots. Cette dérive pourrait être corrigée en introduisant un terme supplémentaire qui donne au système l'information sur l'énergie totale dans sa configuration. En définitive, il faut ajouter un terme qui modifie l'énergie du minimum local.

On a vu au chapitre 4 que le dipôle de force au minimum est déjà lui-même linéaire en fonction de l'étirement, de sorte qu'inclure la correction de l'énergie de barrière au minimum correspond en fait à inclure la correction au degré α^2 . Grâce aux développements du chapitre 3, on connaît déjà cette correction, donnée par l'équation (3.28) (page 39). Une première amélioration à apporter au modèle Monte-Carlo serait donc d'inclure cette correction à l'énergie. Comme cette expression n'est valable que pour un îlot trapézoïdal, il faudrait tenter une approche «par couche», comme on l'a fait avec le champ de déplacement à la fin du chapitre 4. En fait, la forme précise de cette équation la rend particulièrement facile à exprimer par couches. Un îlot fait de n couches de longueur $l_1 > l_2 > \dots > l_n$ aura une énergie élastique :

$$\begin{aligned} E_{\text{élastique}}^{\text{îlot}} &= \sum_{h=1}^n \delta E_{\text{élastique}}^{\text{îlot}} \\ &= \frac{\sqrt{3}}{4} E_A \alpha^2 l_1^3 \left[\sum_{h=1}^n \frac{\exp(-ch/(l_h))}{l_h^2} \right] \end{aligned} \quad (5.7)$$

L'implémentation de ce terme sera vraisemblablement la prochaine étape dans l'amélioration de l'algorithme. Cette correction ne règle malheureusement pas l'épineux problème du bilan détaillé. On n'a trouvé aucune solution efficace à ce problème. La seule façon de le régler qu'on ait trouvé jusqu'à maintenant serait extrêmement coûteuse en temps de calcul. L'idée consiste à déterminer, à chaque étape et pour chaque transition, le champ de déplacement tel qu'évalué de la position de départ *et de la position d'arrivée*. En définissant la barrière d'énergie à partir de la moyenne de ces deux champs de déplacements, on s'assure du respect du bilan détaillé. Cette solution serait cependant de peu d'utilité puisque le temps de calcul augmenterait énormément.

En parallèle avec les calculs Monte-Carlo, il serait bon de développer une méthode analytique qui permette de prévoir l'évolution du système, à la manière de la théorie du mûrissement d'Ostwald dans le cas de l'adhérence au substrat. Cette méthode pourrait faire le pont entre les calculs strictement à l'équilibre que nous avons faits au chapitre 3 et les simulations Monte-Carlo. Quelques travaux^[5,35-39] ont déjà abordé la question.

Le point de départ de cette théorie pourrait être la loi de Fick qui, dans le cas de faibles variations de la densité d'adsorbat, mène à^[9] :

$$\mathbf{j} = -\frac{D}{k_B T} \nabla \mu, \quad (5.8)$$

où \mathbf{j} est la densité de courant d'adatoms, D , une constante de diffusion, et μ , le potentiel chimique. Dans le cas bidimensionnel, cette équation se réécrit :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{D}{k_B T} \frac{\partial \mu}{\partial x}. \quad (5.9)$$

Comme μ est l'énergie par adatome, on peut utiliser les développements du chapitre 3 pour trouver l'énergie par unité de volume d'un îlot (ou d'une structure différente) et intégrer cette équation. Si l'intégration directe s'avérait impossible, il serait toujours possible d'intégrer numériquement, ou encore de rechercher la solution asymptotique pour un temps très long.

CONCLUSION

Au cours des différents chapitres de ce travail, plusieurs hypothèses ont été faites et plusieurs questions posées. Ce travail se termine ici, mais bon nombre des problèmes qu'il a abordés, de même que des questions qu'il a soulevées, persistent.

On s'est intéressé, dans ce travail, aux mécanismes qui concourent à la formation de réseaux d'îlots contraints dans un système bidimensionnel. Notre étude s'est divisée en deux parties.

La première de ces deux parties portait sur les conditions pour qu'un réseau d'îlots contraints soit une configuration d'équilibre, c'est-à-dire, qu'il corresponde à un minimum d'énergie libre du système. Pour atteindre ce but, on a choisi d'élaborer un modèle analytique basé, lorsque c'était possible, sur des considérations théoriques. Lorsque la théorie ne suffisait plus ou qu'on devait trouver une valeur numérique, on ajustait notre modèle aux résultats de simulations de solides avec interaction Lennard-Jones (habituellement prise jusqu'au cinquième voisin). Ce modèle, bien qu'approximatif, est néanmoins suffisamment précis pour que quelques conclusions importantes en soient tirées.

L'observation la plus importante est celle de l'importance de la portée de l'énergie d'interface, notée z_0 . On a obtenu la valeur numérique de z_0 , un paramètre défini de façon unique pour un système Lennard-Jones bidimensionnel. Cette mesure nous mène à penser qu'aucun réseau stable d'îlots contraints ne peut être une configuration d'équilibre pour un système bidimensionnel de Lennard-Jones. En d'autres mots, si les moyens de calculs devenaient un jour suffisants pour que soit simulée par dynamique moléculaire la dynamique d'un système sur une période de l'ordre de quelques secondes, aucun choix dans les paramètres d'énergie ou de maille ne permettrait d'observer un réseau d'îlots contraints stable. Cette conclusion n'est évidemment pas certaine, puisque plusieurs approximations y ont mené. Il faudrait savoir, par exemple, pour quels désaccords de maille le régime d'élasticité linéaire est valable. En outre, l'ajout d'un apport entropique pourrait changer ces résultats pour avec l'augmentation de température.

Au terme de la construction de ce modèle, plusieurs questions restent sans réponse, autant de pistes pour de nouvelles recherches. Voici celles qui nous sont venues en tête :

1. On ne connaît aucune solution analytique au problème de la déformation élastique d'un système bidimensionnel formé d'un îlot trapézoïdal déposé sur un substrat infini. Existe-t-il un ensemble de conditions telles que ce problème soit effectivement soluble ? L'utilisation de méthodes mathématiques plus poussées pourrait peut-être porter fruit : on pourrait, par exemple, réexprimer le problème dans le plan complexe ou tenter un traitement perturbatif qui s'apparente à celui du développement multipolaire du tenseur de Green présenté au chapitre 1 en page 12.
2. Les expressions analytiques décrivant les différences d'énergie élastiques et de surface sont-elles facilement « exportables » vers un modèle différent ? Ces expressions pourraient-elles garder leur forme lorsque comparées à un solide dont l'interaction est décrite par un potentiel différent ?
3. Le passage en trois dimensions peut-il être fait tout en conservant les mêmes idées ?

L'autre partie de notre étude portait sur l'élaboration d'un modèle Monte-Carlo cinétique qui permette de mieux comprendre l'aspect dynamique de la formation de réseaux d'îlots. À la fin de cette étude, les bases du modèle ont été jetées, les lacunes ont été identifiées, et des pistes d'amélioration ont été lancées. L'intérêt de la méthode proposée est qu'elle inclut les effets dynamiques de l'élasticité en modifiant le point de selle des barrières d'énergie. Bien que le modèle, tel qu'il a été utilisé, ne soit probablement qu'en partie correct, on a pu observer quelques mécanismes typiques de la formation d'îlots causée par l'élasticité. On a indentifié les traces de la « transition 2D-3D », phénomène qui entraîne la déplétion rapide de l'entourage d'un îlot lorsque celui-ci atteint une taille critique. On a également observé que l'interaction entre les îlots pouvait augmenter leur mobilité et favoriser la coalescence. En outre, une version sans élasticité de l'algorithme nous a permis de bien identifier le phénomène de mûrissement d'Ostwald.

Parmi les suites possibles à donner à cette portion du travail, on compte (i) l'ajout d'une correction au minimum d'énergie, d'ordre α^2 (la dernière section du chapitre 5 présente les calculs qui mènent à cette correction) et (ii) la recherche d'une solution peu coûteuse au problème du bilan détaillé.

Si on parvient à rendre le modèle plus fiable, on pourra se pencher sur des questions plus physiques :

1. Quel mécanisme permet à un îlot de se déplacer ? Est-ce par un effet combiné d'accumulation d'adatoms d'un côté de l'îlot et de perte d'adatoms de l'autre côté ? Ou est-ce plutôt parce que les adatoms d'un côté montent sur l'îlot et vont s'accumuler de l'autre côté, créant une sorte de «roulement» de l'îlot ?
2. Quelle est la relation entre la taille critique d'une couche sur la surface et le désaccord de maille ? Cette quantité dépend-elle d'autres paramètres ?
3. Dans l'éventualité où le lien est établi entre l'étude à l'équilibre (modèle analytique du chapitre 3) et les simulations Monte-Carlo, quelle est l'influence de la température ?

Ce travail, on l'espère, aura permis de faire quelques pas dans la difficile ascension vers la compréhension des phénomènes entourant la formation spontanée de réseaux d'îlots contraints. Le chemin parcouru, s'il n'est pas long, aura tout-de-même permis d'atteindre un point d'où l'on peut apercevoir un peu mieux la suite du parcours et prévenir les prochaines embûches.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. Bonabeau, M. Dorigo, G. Theraulaz, *Inspiration for optimization from social insect behaviour*, Nature, **406**, 39 (2000).
- [2] D. Helbing, J. Keltsch, P. Molnár, *Modelling the evolution of human trail systems*, Nature, **388**, 47 (1997).
- [3] V.A. Shchukin, D. Bimberg, *Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces*, Rev. Mod. Phys., **71**, 1125 (1999).
- [4] G. Medeiros-Ribiero, A. M. Bratkovski, T. I. Kamis, D. A. A. Ohlberg, R. S. Williams, *Shape Transition of Germanium Nanocrystals on a Silicon (001) Surface from Pyramids to Domes*, Science, **279**, 353 (1998).
- [5] F.M. Ross, J. Tersoff, R.M. Tromp, *Coarsening of Self-Assembled Ge Quantum Dots on Si(001)*, Phys. Rev. Lett., **80**, 984 (1998).
- [6] V.A. Shchukin, N.N. Ledentsov, P.S. Kop'ev, D. Bimberg, *Spontaneous Ordering of Arrays of Coherent Strained Islands*, Phys. Rev. Lett., **75**, 2968 (1995).
- [7] N. Combe, P. Jensen, J.-L. Barrat, *Stable unidimensional arrays of coherent strained islands*, Surf. Sci., **490**, p. 351 (2001).
- [8] L. Landau, E. Lifshitz, *Théorie de l'élasticité*, Éditions Mir, Moscou, 1990.
- [9] A. Pimpinelli, J. Villain, *Physics of Crystal Growth*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1997.
- [10] J. Stewart, O. Pohland, J. Murray Gibson, *Elastic-displacement field of an isolated surface step*, Phys. Rev. B, **49**, 13 848 (1994).
- [11] V. I. Marchenko, A. Ya. Parshin, *Elastic properties of crystal surfaces*, Sov. Phys. JETP, p.129 (1980).
- [12] M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, New York, 1997.
- [13] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, *Numerical Recipes in FORTRAN*, Cambridge University Press, U.K., 1986.
- [14] I. Daruka, A.L. Barabási, *Dislocation-Free Island Formation in Heteroepitaxial Growth : A Study at Equilibrium*, Phys. Rev. Lett., **79**, p 3708 (1997).

- [15] L.G. Wang, P. Kratzer, M. Scheffler, N. Moll, *Formation and Stability of Self-Assembled Coherent Islands in Highly Mismatched Heteroepitaxy*, Phys. Rev. Lett., **82**, p. 4042 (1999).
- [16] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*, J. Chem. Phys., **21**, 1087 (1953).
- [17] A.B. Bortz, M.H. Kalos, J.L. Lebowitz, *A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems*, J. Comput. Phys., **17**, 10 (1975).
- [18] M.A. Novotny, *A Tutorial on Advanced Dynamic Monte Carlo Methods for Systems with Discrete State Spaces*, Annual Reviews of Computational Physics IX, edité par D. Stauffer, World Scientific, Singapore (2001).
- [19] A. F. Voter, *Classically exact overlayer dynamics : Diffusion of rhodium clusters on Rh(100)*, Phys. Rev. B, **34**, 6819 (1986).
- [20] T. R. Mattsson, H. Metiu, *Kinetic Monte Carlo simulations of nucleation on a surface with periodic strain : Spatial ordering and island-size distribution*, Appl. Phys. Lett., **75**, 926 (1999).
- [21] M. Meixner, E. Schöll, V.A. Shchukin, D. Bimberg, *Self-Assembled Quantum Dots : Crossover from Kinetically Controlled to Thermodynamically Limited Growth*, Phys. Rev. Lett., **87**, 236101 (2001).
- [22] K. E. Khor, S. Das Sarma, *Quantum dot self-assembly in growth of strained-layer thin films : A kinetic Monte Carlo study*, Phys. Rev. B, **62**, 16 657 (2000).
- [23] A. L. Barabási, *Self-assembled island formation in heteroepitaxial growth*, Appl. Phys. Lett., **70**, 2565 (1997).
- [24] S. Tan, P.M. Lam, *Monte Carlo simulation of three-dimensional islands*, Phys. Rev. B, **60**, 8314 (1999).
- [25] L. Nurminen, A. Kuronen, K. Kaski, *Kinetic Monte Carlo simulation of nucleation on patterned substrates*, Phys. Rev. B, **63**, 035407 (2000).
- [26] M. Schroeder, D.E. Wolf, *Diffusion on strained surfaces*, Surf. Sci. **375**, 129 (1997).
- [27] H. Brune, K. Bromann, H. Röder, K. Kern, *Effect of strain on surface diffusion and nucleation*, Phys. Rev. B, **52**, 14 380 (1995).

- [28] A.L. Barabási, *Self-assembled island formation in heteroepitaxial growth*, Appl. Phys. Lett., **70**, 2565 (1997).
- [29] M. E. J. Newman, G.T. Barkema, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Clarendon Press, Oxford, 1999.
- [30] M. Zinke-Allmang, L.C. Feldman, M.H. Grabow, *Clustering on surfaces*, Surf. Sci. Rep., **16**, 377 (1992).
- [31] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, *The Kinetics of Precipitation From Supersaturated Solid Solutions*, J. Phys. Chem. Solids, **19**, 35 (1961).
- [32] C. Wagner, *Theorie der alterung von niederschlagen durch umlosen (Ostwald Reifung)*, Z. Elektrochem., **65**, 581 (1961).
- [33] V.P. Zhadanov, *Ostwald ripening with kinetically limited bond formation*, Eur. Phys. J. B, **19**, 97 (2001).
- [34] C. Priester, M. Lannoo, *Origin of Self-Assembled Quantum Dots in Hihgly Mismatched Heteroepitaxy*, Phys. Rev. Lett., **75**, 93 (1995).
- [35] J.A. Floro, G.A. Lucadamo, E. Chason, L.B. Freund, M. Sinclair, R.D. Twisten, R.Q. Hwang, *SiGe Island Shape Transition Induced by Elastic Repulsion*, Phys. Rev. Lett., **80**, 4717 (1998); J.A. Floro, M.B. Sinclair, E. Chason, L.B. Freund, R.D. Twisten, R.Q. Hwang, G.A. Lucadamo, *Novel SiGe Island Coarsening Kinetics : Ostwald Ripening and Elastic Interactions*, Phys. Rev. Lett., **84**, 701 (2000).
- [36] Y. W. Zhang, *Self-organization, shape transition, and stability of epitaxially strained islands*, Phys. Rev. B, **61**, 10 388 (2000).
- [37] M. Strobel, K.H. Heinig, W. Möller, *Three-dimensional domain growth on the size scale of the capillary length : Effective growth exponent and comparative atomistic and mean-field simulations*, Phys. Rev. B, **64**, 245422 (2001).
- [38] S. Lee, I. Daruka, C.S. Kim, A.-L. Barabási, J.L. Merz, J.K. Furdyna, *Dynamics of Ripening of Self-Assembled II-VI Semiconductor Quantum Dots*, Phys. Rev. Lett., **81**, 3479 (1998).
- [39] J. Drucker *Coherent islands and microstructural evolution*, Phys. Rev. B, **48**, 18 203 (1993).
- [40] N. Combe, *Cinétique de la relaxation vers l'équilibre de cristaux nanométriques*, thèse de doctorat, Université Claude-Bernard-Lyon 1, 2001.

Annexe I

Calcul des coefficients d'élasticité d'un solide isotrope

I.1 Approche générale

On présente ici la méthode utilisée pour évaluer les coefficients d'élasticité d'un solide Lennard-Jones*. On calcule directement les paramètres de Lamé (voir chapitre 2) pour pouvoir conserver la dépendance sur le rayon de coupure du potentiel. Bien que notre but soit la détermination des coefficients d'élasticité d'un réseau triangulaire bidimensionnel, une partie de l'analyse est présentée pour un solide à trois dimensions.

Soit n le nombre de voisins d'un atome donné et N le nombre total d'atomes. On suppose immédiatement que N est très grand de sorte que les variations d'énergie aux interfaces peuvent être négligées. L'énergie totale du système est :

$$U_{tot} = \frac{N}{2} \sum_{i=1}^n u(r_i), \quad (\text{I.1})$$

où u est le potentiel de paire, qu'il n'est pas nécessaire de spécifier pour l'instant, et r_i la distance du i -ème voisin. En théorie de l'élasticité, on utilise habituellement l'énergie par unité de volume du solide non-contraint ; dans le cas à deux dimensions, on prendra l'énergie par unité de surface :

$$W = U_{tot} \frac{1}{V} = \frac{k}{2} \sum_{i=1}^n u(r_i) \quad (\text{I.2})$$

avec $k = N/V$ ($k = N/S$), la densité volumique (surfactive). On applique une dilatation le long de chaque axe : $(x, y, z) \rightarrow ((1 + u_{xx})x, (1 + u_{yy})y, (1 + u_{zz})z)$, de sorte que $r_i \rightarrow r'_i = \sqrt{(1 + u_{xx})^2 x^2 + (1 + u_{yy})^2 y^2 + (1 + u_{zz})^2 z^2}$. On a donc :

$$W(u_{xx}, u_{yy}, u_{zz}) = \frac{k}{2} \sum_{i=1}^n u(r'_i(u_{xx}, u_{yy}, u_{zz})). \quad (\text{I.3})$$

Les paramètres de Lamé sont définis par (sans faire la somme sur les indices

*Voir [40] pour une méthode alternative valide avec un potentiel coupé aux premiers voisins.

répétés!) :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 W}{\partial u_{ii}^2} \right|_{(0,0,0)} &= \lambda + 2\mu \\ \left. \frac{\partial^2 W}{\partial u_{ii} \partial u_{jj}} \right|_{(0,0,0)} &= \lambda \quad i \neq j. \end{aligned}$$

Sachant $u(r)$ et la position de tous les voisins d'un atome donné, on peut trouver facilement λ et μ en dérivant (I.3).

Remarque I.1. Les calculs peuvent être grandement simplifiés si on utilise le fait que le solide est initialement relaxé, c'est-à-dire que toute dilatation ou compression augmente son énergie :

$$\left. \frac{\partial W}{\partial u_{ii}} \right|_{(0,0,0)} = 0. \quad (\text{I.4})$$

En dérivant (I.3), on trouve :

$$\begin{aligned} \frac{k}{2} \sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{r_i} u'(r_i) &= 0 \\ \frac{k}{2} \sum_{i=1}^n \frac{y_i^2}{r_i} u'(r_i) &= 0 \\ \frac{k}{2} \sum_{i=1}^n \frac{z_i^2}{r_i} u'(r_i) &= 0. \end{aligned} \quad (\text{I.5})$$

Sachant que la force appliquée par l'atome i est :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i &= \nabla u(r)|_{\mathbf{r}_i} \\ &= \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} u'(r_i), \end{aligned}$$

on constate que l'équation (I.4) établit la condition suivante : dans le volume (*i.e.*, loin des surfaces) d'un solide relaxé, le dipôle de force (défini par l'équation (1.21)) d'un atome est toujours nul.

$$\sum_{i=1}^n x_i F_{xi} = \sum_{i=1}^n y_i F_{yi} = \sum_{i=1}^n z_i F_{zi} = 0. \quad (\text{I.6})$$

Pour le cas tridimensionnel, mentionnons seulement qu'on arrive à

$$\lambda = \frac{k}{6} \sum_{i=1}^n \frac{x_i^2 y_i^2 + x_i^2 z_i^2 + y_i^2 z_i^2}{r_i^3} (r_i u''(r_i) - u'(r_i))$$

$$\mu = \left(\frac{k}{12} \sum_{i=1}^n r_i^2 u''(r_i) \right) - \frac{3}{2} \lambda.$$

I.2 Coefficients d'élasticité d'un réseau triangulaire 2D

Dans le cas à deux dimensions, on trouve que λ et μ sont donnés par :

$$\lambda = \frac{k}{2} \sum_{i=1}^n \frac{x_i^2 y_i^2}{r_i^3} (r_i u''(r_i) - u'(r_i)) \quad (\text{I.7})$$

$$\mu = \left(\frac{k}{8} \sum_{i=1}^n r_i^2 u''(r_i) \right) - \lambda. \quad (\text{I.8})$$

Dès que le potentiel $u(r)$ est connu, ces sommes peuvent être calculées numériquement. La symétrie du réseau triangulaire entraîne cependant une grande simplification des calculs. Un réseau triangulaire est invariant sous rotation de $\frac{2\pi}{3}$ autour d'un site donné du réseau.

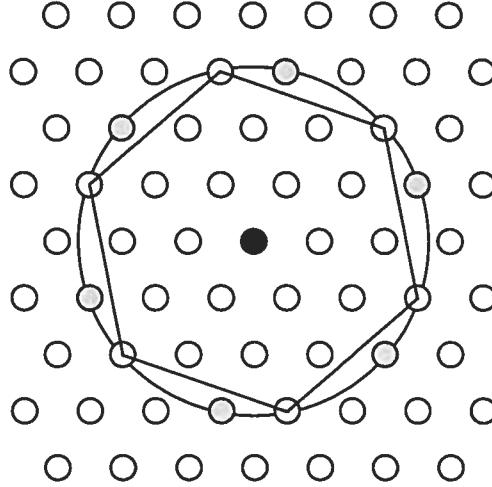


FIG. I.1: Exemple de groupes de 6 atomes. 12 atomes sont sur le cercle de rayon $\sqrt{7}$. Chaque atome appartient néanmoins à un groupe de 6 placés à $\pi/3$ l'un de l'autre. La somme (I.7) est faites sur chacun de ces groupes de 6 atomes.

Chaque atome fait partie d'un groupe de 6 atomes, tel qu'illustré par la figure I.1. On peut donc poser la somme sur les n atomes sous une forme différente, en faisant la somme sur chacun des $\frac{n}{6}$ groupes de 6 atomes. Comme l'équation (I.8) ne

contient pas explicitement de x_i, y_i , elle est facilement réécrite :

$$\mu = 6 \left(\frac{k}{8} \sum_{j=1}^{n/6} r_j^2 u''(r_j) \right) - \lambda. \quad (\text{I.9})$$

Pour réécrire (I.7), évaluons la somme des termes en $x_j^2 y_j^2$ pour un groupe d'atomes (dans ce cas, r est constant) :

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^6 x_j^2 y_j^2 &= r^4 \sum_{j=1}^6 (\cos[\theta + \pi j/3] \sin[\theta + \pi j/3])^2 \\ &= \frac{r^4}{4} \sum_{j=1}^6 \sin^2[2(\theta + \pi j/3)] \\ &= \frac{r^4}{16} \sum_{j=1}^6 (2 - \exp[4i(\theta + \pi j/3)] - \exp[-4i(\theta + \pi j/3)]) \\ &= \frac{3r^4}{4}. \end{aligned} \quad (\text{I.10})$$

On trouve donc :

$$\lambda = \frac{3k}{4} \sum_{j=1}^{n/6} (r_j^2 u''(r_j) - r_j u'(r_j)). \quad (\text{I.11})$$

La somme sur le second terme dans la parenthèse est nulle, ce qui se prouve aisément en faisant la somme des trois équations (I.5). On arrive finalement à

$$\lambda = \mu = \frac{3k}{8} \sum_{j=1}^{n/6} r_j^2 u''(r_j). \quad (\text{I.12})$$

En 2 dimensions, les module de Young, E , et coefficient de Poisson, ν , sont exprimés en fonction des paramètres de Lamé par les expressions suivantes :

$$E = \frac{4\mu(\lambda + \mu)}{\lambda + 2\mu}, \quad \nu = \frac{\lambda}{\lambda + 2\mu}$$

Le tableau I.1 contient λ, μ, E et ν calculés pour quelques rayons de coupure de potentiel et pour un rayon infini.

r_j	$\lambda (= \mu) (\epsilon)$	$E (\epsilon)$	ν
1.	31.18	83.14	1/3
1.732	33.48	89.29	1/3
2.	34.49	91.98	1/3
2.646	34.87	93.00	1/3
∞	35.15	93.73	1/3

TAB. I.1: Paramètres de Lamé, modules de Young et coefficients de Poisson d'un cristal 2D triangulaire de Lennard-Jones pour quelques rayons de coupure différents. Les unités sont telles que la distance interatomique est égale à 1.

Annexe II

Dépendance de l'énergie d'interface sur l'énergie d'adsorption

Calculons l'énergie d'adsorption d'un atome dans un système constitué d'un ensemble A d'atomes adsorbés et S d'atomes du substrat. La position de l'adatome est notée \mathbf{r} et celles des autres atomes est \mathbf{r}_j . On suppose que le potentiel interatomique est de la forme (2.1) :

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right].$$

On s'intéresse au cas $\epsilon_{AA} \neq \epsilon_{SA}$. On peut écrire* :

$$\begin{aligned} U_{AA}(r) &\equiv \epsilon_{AA} \tilde{U}(r) \\ U_{SA}(r) &\equiv \epsilon_{SA} \tilde{U}(r), \end{aligned}$$

de sorte que l'énergie d'adsorption de l'adatome est :

$$\begin{aligned} E_{\text{ad}} &= \sum_{\mathbf{r}_j \in A} U_{AA}(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}|) + \sum_{\mathbf{r}_j \in S} U_{SA}(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}|) \\ &= \epsilon_{AA} \sum_{\mathbf{r}_j} \tilde{U}(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}|) + (\epsilon_{SA} - \epsilon_{AA}) \sum_{\mathbf{r}_j \in S} \tilde{U}(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}|) \\ &= E_{\text{ad}}^0 - (\epsilon_{AA} - \epsilon_{SA}) \sum_{\mathbf{r}_j \in S} \tilde{U}(x_j - x, z_j - z). \end{aligned}$$

E_{ad}^0 est l'énergie d'adsorption dans le cas où le substrat est constitué de la même espèce que l'adsorbat. Comme le substrat est infini en x , la dernière somme ne peut pas dépendre de x . En effet, cette somme est complètement invariante sous translation des $x_j \in S$. On a donc :

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{ad}}^0 + (\epsilon_{AA} - \epsilon_{SA})\eta(z)$$

*Au premier ordre, on peut négliger le désaccord de maille

Pour calculer la barrière d'énergie d'une transition, on prend la différence entre E_{ad} calculé au point de selle et E_{ad} calculé au minimum. On trouve finalement :

$$\delta E_{\text{sub}} = (\epsilon_{AA} - \epsilon_{SA})(\eta^{(s)}(z_s) - \eta^{(m)}(z_m))$$

z_s et z_m étant la position en z de l'adotome au point de selle et au minimum respectivement.

Annexe III

Simulations Lennard-Jones

On présente dans cette annexe les résultats des simulations faites à l'aide de la méthode de simulation présentée au chapitre 2 et sur lesquels s'appuient les calculs analytiques du chapitre 3. Dans toutes les simulations, on a choisi un rayon de coupure du potentiel de 3.2, de sorte que le potentiel est coupé entre les 5^e et 6^e voisins. Le fait de considérer plus que les premiers voisins permet d'inclure le stress de surface. L'épaisseur du substrat était variable mais de l'ordre d'une centaine de couches, les trois couches inférieures étant fixées pour simuler l'effet des atomes qui sont loin sous la surface.

III.1 Énergie de surface et d'interface d'une couche uniforme

Ce calcul est décrit au début de la section 3.1, à la page 29. On veut vérifier l'équation (3.10),

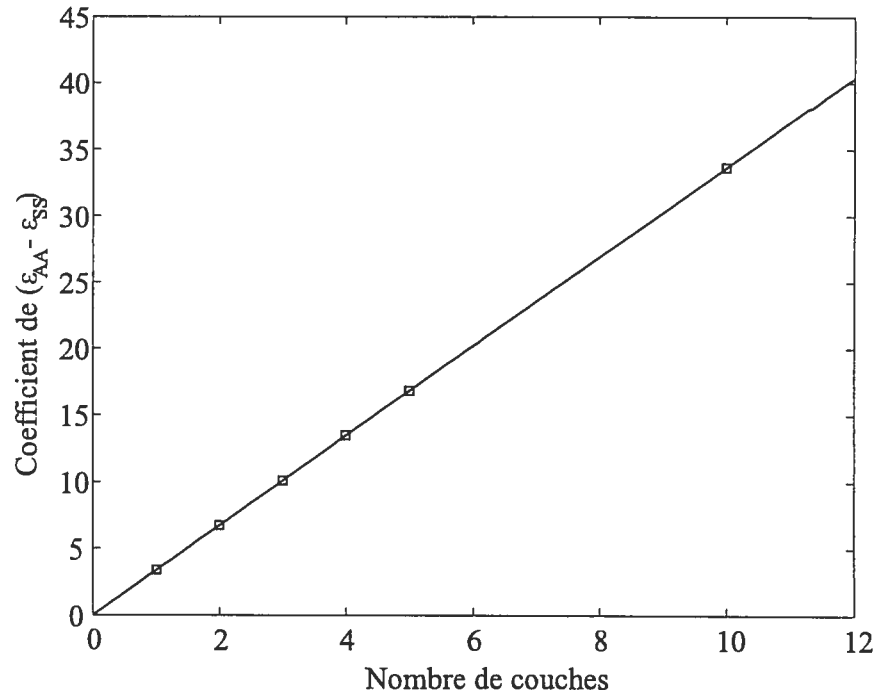
$$\Gamma(n) = nu_0 (\epsilon_{AA} - \epsilon_{SS}) + B (\epsilon_{AA} - \epsilon_{SA}) (1 - e^{-n/z_0}),$$

qui donne la différence d'énergie de surface entre deux systèmes qui comportent n couches d'adsorbat, l'un avec des paramètres d'énergie quelconques, l'autre avec $\epsilon_{AA} = \epsilon_{SA} = \epsilon_{SS}$.

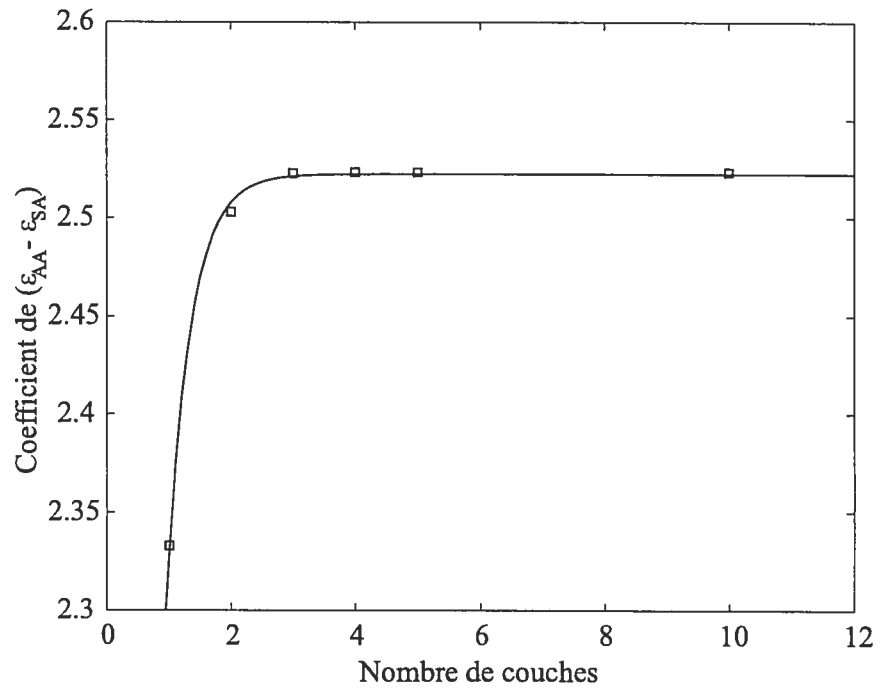
On a calculé l'énergie de systèmes dont le substrat est constitué de 50 couches de 12 atomes chacune. Chaque système a une couche de mouillage d'épaisseur $n \in \{1, 2, 3, 4, 5, 10\}$ et des paramètres d'énergie $(\epsilon_{AA}, \epsilon_{SA}) \in \{0.8, 0.9, 1., 1.1, 1.2\} \times \{0.8, 0.9, 1., 1.1, 1.2\}$ ($\epsilon_{SS} = 1.$ dans tous les cas). En tout, l'énergie de $6 \times 5 \times 5 = 150$ systèmes a été calculée par simulation.

Pour chacun des 6 taux de couverture possible, on a soustrait aux énergies l'énergie du système tel que $\epsilon_{AA} = \epsilon_{SA} = \epsilon_{SS}$. On a ensuite ajusté cette différence d'énergie à une équation de la forme :

$$\Delta = C_1(n) + C_2(n)\epsilon_{AA} + C_3(n)(\epsilon_{AA} - \epsilon_{SA}).$$



(a)



(b)

FIG. III.1: Comparaison entre les données numériques et l'équation (3.10).

On observe que $C_1(n) = -C_2(n)$ et que $C_1(n) = u_0 n^*$, tel que prévu (voir figure III.1(a)). À $C_3(n)$, on a ajusté une fonction de la forme $B(1 - e^{-n/z_0})$. La figure III.1(b) présente les points $C_3(n)$ et la courbe obtenue. Dans l'ensemble, l'erreur relative moyenne entre le modèle et les valeurs numériques est en-deçà de 0.5%.

III.2 Énergie de surface et d'interface d'un îlot et d'une couche de mouillage

On compare la différence d'énergie de surface de l'expression (3.14) en page 32 à celle, évaluée numériquement, de quelques systèmes. On a choisi de fixer la longueur à la base ($L = 40$) et le paramètre d'énergie $\epsilon_{SA} = 1.1$, et de faire varier ϵ_{AA} , h , θ , z et d . Pour faire une simulation Lennard-Jones, il faut que ces quatre derniers paramètres soient des entiers. On simulera les cas $z = 0$ et $z = 1$ et on prendra les h entiers tels que la contrainte $d(\theta - z) = h[L - (h - 1)/2]$ est respectée pour $\theta - z = 2$ et $\theta - z = 3$. En définitive, on trouve 48 systèmes avec îlots à simuler, dont les dimensions sont résumées dans le tableau III.1.

h	d	$\theta - z$	
9	162	2	$z = 0, 1, \epsilon_{AA} = 0.9, 1.3$
9	108	3	$z = 0, 1, \epsilon_{AA} = 0.9, 1.3$
12	207	2	$z = 0, 1, \epsilon_{AA} = 0.9, 1.3$
12	138	3	$z = 0, 1, \epsilon_{AA} = 0.9, 1.3$
21	315	2	$z = 0, 1, \epsilon_{AA} = 0.9, 1.3$
21	210	3	$z = 0, 1, \epsilon_{AA} = 0.9, 1.3$
24	342	2	$z = 0, 1, \epsilon_{AA} = 0.9, 1.3$
24	228	3	$z = 0, 1, \epsilon_{AA} = 0.9, 1.3$
33	396	2	$z = 0, 1, \epsilon_{AA} = 0.9, 1.3$
33	264	3	$z = 0, 1, \epsilon_{AA} = 0.9, 1.3$
36	405	2	$z = 0, 1, \epsilon_{AA} = 0.9, 1.3$
36	270	3	$z = 0, 1, \epsilon_{AA} = 0.9, 1.3$

TAB. III.1: Dimensions des systèmes simulés pour la vérification de l'équation (3.14). La première colonne donne la hauteur de l'îlot (dont la base est maintenu à 40). La deuxième colonne contient la largeur des systèmes avec et sans îlot. Le nombre de couches du système sans îlot est égal à l'élément de la troisième colonne plus z .

Les résultats sont présentés sur la figure III.2. Les points sont les 48 différences d'énergie entre le système avec îlot et le système plat qui a la même largeur et le

* Avec un potentiel coupé au 5^e voisin, $u_0 = -3.3644$.

même nombre d'adatoms. Les courbes sont données par l'équation (3.14), en faisant varier h continûment et en ajustant d pour s'assurer que la contrainte soit respectée.

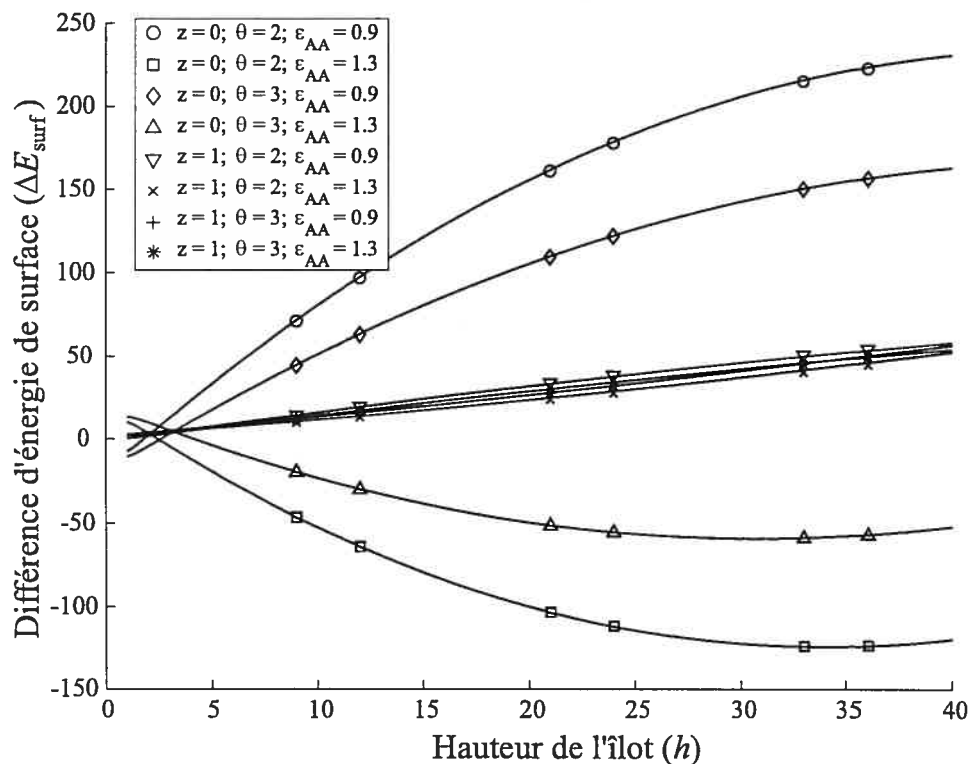


FIG. III.2: Comparaison entre les données numériques et l'équation (3.14).

III.3 Amplitude du champ de déplacement dans le substrat

La détermination des quatre paramètres a_1, a_2, b_1, b_2 de l'équation (3.21) a été faite à partir des données tirées de 30 îlots dont la longueur L variait de 20 à 80 et la hauteur h , de 1 à L . Tous les îlots avaient le même module de Young que le substrat et chaque îlot pouvait avoir un désaccord de maille positif (1%) ou négatif (-1%), de sorte qu'en tout, 60 systèmes ont été relaxés. Pour chaque configuration, on ajustait par moindres carrés le champ de déplacement à la courbe théorique $a\tilde{u}(x)$. Finalement, on a ajusté par moindres carrés la fonction (3.21) aux κ'' obtenus. Le graphique III.3 résume ce résultat. On voit sur cette figure que l'apport du premier terme de l'équation (3.21) est de réduire la hauteur de la courbe pour les plus petits îlots.

Remarque III.1. Puisque dans la pratique les calculs sont faits sur un

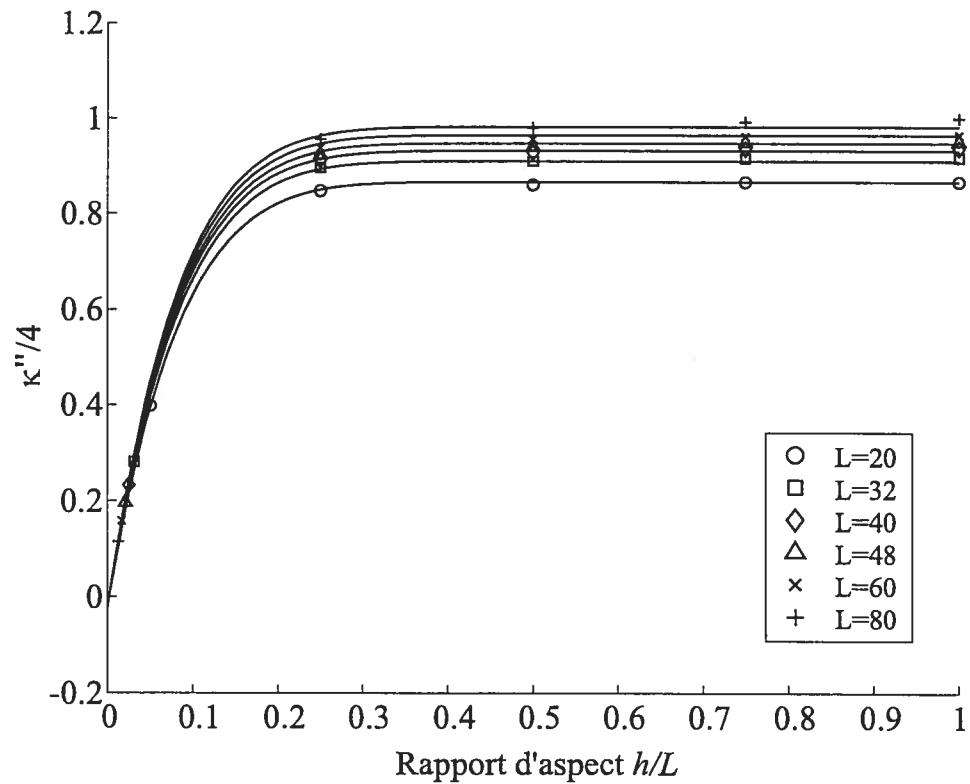


FIG. III.3: Comparaison des données numériques et du modèle pour κ'' .

système périodique, le champ de déplacement réel produit par un îlot inclut les champs de déplacement de chaque image de l'îlot. C'est donc à la somme des champs de déplacement d'un ensemble d'îlots qu'on a ajusté les courbes obtenues à l'aide du modèle Lennard-Jones.

III.4 Énergie élastique d'un îlot

L'évaluation de la validité de l'équation (3.28), donnant l'énergie élastique d'un îlot de dimensions $h \times L$, a été faite à l'aide des mêmes système qu'à la section précédente. La figure III.4 présente la comparaison entre les données numériques et cette équation.

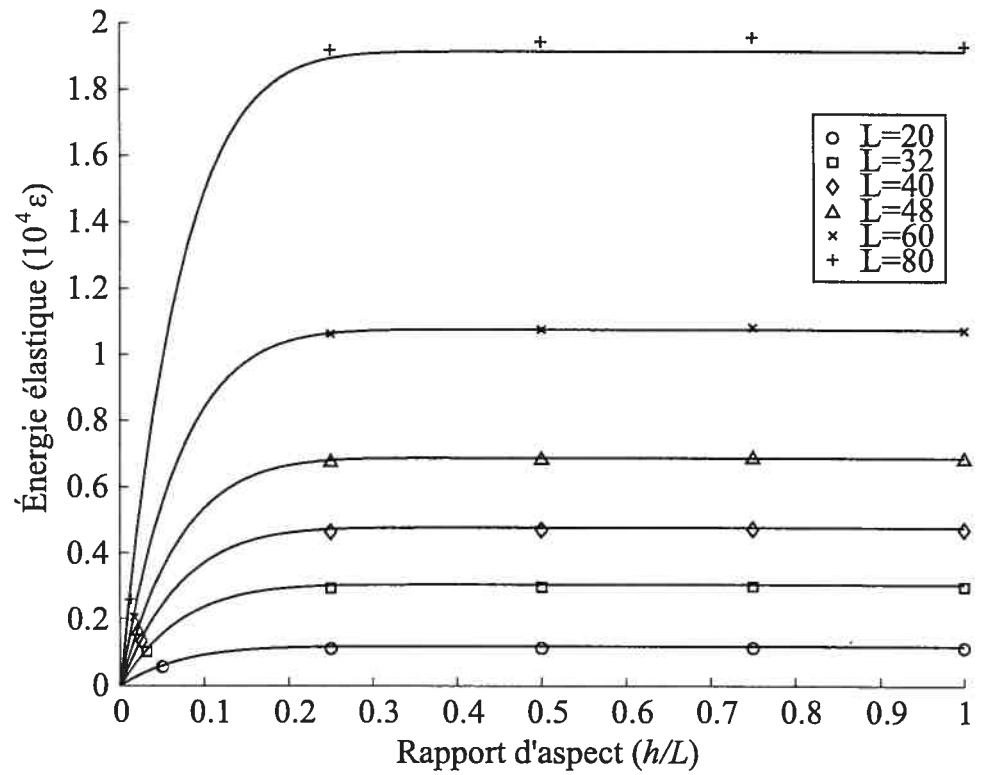


FIG. III.4: Comparaison des données numériques et du modèle pour l'énergie élastique d'un îlot.

Annexe IV

L'algorithme Monte Carlo

1. Initialisation.

- (a) Lire les paramètres (température, taux de dépôt, ...).
- (b) Lire les tables de mécanismes : à chaque état local \mathcal{E} , associer le nombre de mécanismes disponibles, $N_{\mathcal{E}}$ et la liste de ces mécanismes, $m_{\mathcal{E}}^{(i)}$, dans les six directions de transition $i = 1, \dots, 6$.
- (c) Lire les tables d'énergie : à chaque mécanisme m , associer une énergie de transition, $E(m)$.
- (d) Lire la configuration initiale.
- (e) Construire le tableau d'états locaux et la liste initiale d'événements.

2. Boucle principale. À chaque pas, accomplir les étapes suivantes :

- (a) Calculer l'énergie de transition E_i de chaque événement i de la liste des événements. Chaque événement a une énergie de barrière intrinsèque (fonction du type de mécanisme), à laquelle s'ajoutent les effets du substrat et de l'élasticité :

$$E_i = E(m_{\mathcal{E}}) + \delta E_{\text{sub}} + \delta E_{\text{el}}$$

- (b) Calculer les probabilités de chaque événement. Plus exactement, calculer le facteur de Boltzmann, $q_i = \exp(-\beta E_i)$, proportionnel à la probabilité de l'événement et calculer la somme partielle Q_i :

$$Q_i = \sum_{j=1}^i q_j$$

- (c) Choisir un événement. Obtenir un nombre aléatoire r de distribution uniforme entre 0 et 1 et choisir k tel que $Q_{k-1} < r \leq Q_k$.
- (d) Déplacer l'atome associé au déplacement k .

(e) Incrémenter le temps total, t , de Δt :

$$\Delta t = \frac{1}{\nu Q_n}$$

(f) Remettre à jour le tableau des états locaux et la liste d'événements.

(g) Faire les mesures désirées sur le système.

(h) Évaluer s'il faut déposer un nouvel atome : soit Ω le taux de dépôt. Le nombre d'atomes à déposer, n , est défini par :

$$n = \lfloor t\Omega \rfloor - \lfloor (t + \Delta t)\Omega \rfloor$$

Annexe V

Table des mécanismes de transition

Voici la liste des mécanismes de transition permis dans l'algorithme Monte-Carlo. La première colonne contient un diagramme qui indique les plus proches voisins de l'atome qui diffuse. Sur ces diagrammes, la diffusion se fait toujours de gauche à droite. La deuxième colonne contient le numéro de la transition. Chaque bit de cet entier correspond donc à l'occupation de chacun des 8 sites du diagramme de la première colonne (voir chapitre 4 pour plus de détails). Les deux dernières colonnes contiennent l'énergie de barrière et le dipôle de force. Les tirets indiquent que la barrière est négative, c'est-à-dire qu'un adatome pouvant faire une telle transition a une probabilité 1 de la faire.

Diagramme	Numéro (i)	Barrière (E_i)	Dipôle de force (m_i)
	2	-	-
	3	-	-
	4	-	-
	5	-	-
	6	-	-
	7	-	-
	8	-	-

TAB. V.1: Table des mécanismes. Les énergies et les dipôles de force sont en unités de ϵ

Diagramme	Numéro (i)	Barrière (E_i)	Dipôle de force (m_i)
	10	0.375	-3.390
	13	1.000	-0.120
	14	0.650	-1.718
	15	0.593	-1.455
	16	0.470	-2.199
	18	0.695	-2.018
	19	0.375	-3.390
	20	0.332	-3.742
	21	1.000	-0.018
	22	0.703	-1.961
	23	0.650	-1.718
	24	0.531	-2.679
	26	1.332	-3.742
	29	2.000	-0.315
	30	1.531	-2.679

TAB. V.1: Table des mécanismes (suite).

Diagramme	Numéro (i)	Barrière (E_i)	Dipôle de force (m_i)
	31	1.470	-2.199
	32	1.294	-3.434
	33	0.582	-2.297
	34	0.220	-3.754
	35	1.000	-0.206
	36	0.474	-2.791
	37	0.426	-2.020
	38	0.218	-3.344
	40	1.344	-3.568
	43	2.000	-0.500
	44	1.356	-3.391
	45	1.302	-2.459
	46	1.053	-4.068
	47	1.220	-3.754
	48	1.131	-4.179

TAB. V.1: Table des mécanismes (suite).

Diagramme	Numéro (i)	Barrière (E_i)	Dipôle de force (m_i)
	49	2.000	-0.400
	50	1.395	-3.429
	51	1.347	-2.462
	52	1.101	-4.188
	54	2.287	-3.998
	57	3.000	-0.694
	58	2.288	-3.955
	59	2.234	-2.848
	60	1.952	-4.792
	61	-	-
	62	-	-
	67	0.066	-3.797
	68	-	-
	73	0.474	-2.791
	74	0.395	-3.429

TAB. V.1: Table des mécanismes (suite).

Diagramme	Numéro (i)	Barrière (E_i)	Dipôle de force (m_i)
	79	2.000	-0.180
	80	0.777	-5.605
	85	0.426	-2.020
	86	0.347	-2.462
	89	2.000	-0.323
	90	0.752	-5.087
	95	1.218	-3.344
	96	1.101	-4.188
	99	3.000	-0.517
	100	1.617	-6.007
	105	-	-
	106	-	-
	107	-	-
	108	-	-
	111	0.302	-2.459

TAB. V.1: Table des mécanismes (suite).

Diagramme	Numéro (i)	Barrière (E_i)	Dipôle de force (m_i)
	112	0.234	-2.848
	113	0.344	-3.568
	114	0.287	-3.998
	115	0.356	-3.391
	116	0.288	-3.955
	119	1.053	-4.068
	120	0.952	-4.792
	121	-	-
	122	-	-
	125	0.717	-4.671
	126	0.584	-5.439
	127	0.752	-5.087
	128	0.617	-6.007
	131	1.584	-5.439
	132	1.422	-6.606

TAB. V.1: Table des mécanismes (fin).

