



Royaume du Maroc  
Université Sultan Moulay Slimane

Faculté des Sciences et Techniques Béni-Mellal



CENTRE D'ÉTUDES DOCTORALES : SCIENCES ET TECHNIQUES  
FORMATION DOCTORALE : MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES APPLIQUÉES

## THÈSE

Présentée par

**Hicham EL AZRAK**

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE

OPTION : PHYSIQUE DES MATÉRIAUX

Étude par dynamique moléculaire du dépôt des couches minces homoépitaxiale M/M (M= Cu, Ag, Al, Ni) et hétéroépitaxiale NiAl/Ni et Ni<sub>3</sub>Al/Ni

Soutenue le 25 juin 2021

DEVANT LE JURY

Mr. Mohamed MONKADE	PES, FS El jadida	Président
Mr. Adil EDDIAI	PH, FSBM Casablanca	Rapporteur
Mr. Abderrazak FAKIR	PH, FST Beni Mellal	Rapporteur
Mr. Mohamed IDIRI	PH, FSBM Casablanca	Rapporteur
Mr. Mly. Mustapha CHARAFI	PH, FP Khouribga	Examineur
Mr. Mohammed BOUZIANI	PES, FS El jadida	Examineur
Mr. Kalid SBIAAI	PH, FP Khouribga	Co-directeur de thèse
Mr. Abdellatif HASNAOUI	PES, FP Khouribga	Directeur de thèse
Mr. Abdssamad HASSANI	PA, FP Khouribga	Invité

## Remerciement

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés dans le laboratoire des Sciences des Matériaux des Mathématiques et de la Modélisation (**LS3M**), de la faculté polydisciplinaire de Khouribga, Université Sultane Moulay Slimane (**FPK-USMS**) dans l'équipe de la Physique des matériaux.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur **Abdellatif HASNAOUI** et Monsieur **Khalid SBIAAI**, professeurs à la faculté polydisciplinaire de Khouribga d'avoir accepté de diriger mon travail de thèse en m'accordant toute leur confiance. Ces quelques mots ne suffiront pas à exprimer toute ma reconnaissance. Je les remercie du fond du cœur pour leurs soutiens au cours de la réalisation de cette thèse. Vos conseils, vos directives, vos orientations scientifiques ainsi que votre rigueur et partage du savoir-faire.

Je voudrais tout de même remercier Monsieur **Mohamed MONKADE**, professeur à la faculté des sciences d'El jadida, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je désire remercier vivement Monsieur **Adil EDDIAI**, Professeur à la faculté des sciences de Ben M'sik Casablanca, Monsieur **Mohamed IDIRI**, Professeur à la faculté des sciences de Ben M'sik Casablanca et Monsieur **Abderrazak LFAKIR**, Professeur à la faculté des sciences et techniques de Beni Mellal en tant que rapporteurs pour avoir mobilisé leur temps et leurs compétences pour rapporter ce travail. Je suis également très reconnaissant envers Monsieur **Moulay Mustapha CHARAFI**, professeur à la faculté polydisciplinaire de Khouribga et Monsieur **Mohamed ELBOUZIANI**, professeur à la faculté des sciences d'El jadida en tant qu'examineurs. Aussi pour Monsieur **Abdessamad HASSANI** professeur assistant à la faculté polydisciplinaire de Khouribga je le remercie pour son aide, sa disponibilité, ses conseils, ses orientations scientifiques et sa collaboration tout au long de ces années de thèse ; Votre présence en tant que jury fut pour moi un grand plaisir.

Je n'oublierai pas de remercier aussi mes amis et collègues du laboratoire précisément : **A. BENDARAA**, **M. DARDOURI** et **F. EDDIAI** ainsi que mes anciens collègues **N. HABIBLAH**, **A. LEKDADRI**, **M. OUADIH**, **R. CHAMI** et **F. EL AZRAK** pour les bons souvenirs, que je garderai à jamais dans mes pensées.

Finalement, je souhaite exprimer ma profonde gratitude auprès de la petite et grande famille **EL AZRAK**, et spécialement ma mère pour son grand amour et son soutien émotionnel, ma femme et mes deux petites filles pour le climat convivial qui m'a tant soutenu pour réussir mon parcours de thèse.

**A ma famille, pour l'âme de mon père**

## Résumé

Dans le domaine de la croissance des couches minces, les simulations numériques permettent au scientifique de modéliser des événements à l'échelle nanométrique qui sont difficiles à observer expérimentalement. Dans ce contexte la simulation par dynamique moléculaire figure comme un outil primordial pour investiguer l'ensemble des cas qui persiste inaperçues expérimentalement. Dans le présent travail, nous avons étudié dans une première partie la croissance homoépitaxiale par dépôt monoatomique des éléments (Cu, Ag, Al et Ni). Pour cela, on s'est fondé sur la simulation numérique par dynamique moléculaire en utilisant un potentiel interatomique basé sur le modèle de l'atome entouré EAM (Embedded Atom Method). La croissance du cuivre a montré la coexistence de deux géométries nucléées sur des sites HCP et FCC sur la même couche. La connexion entre ces structures a donné lieu à la création d'une nouvelle structure rectangulaire. La conversion des sites HCP en sites FCC est assurée par un mouvement collectif des atomes favorisant une coalescence en reliant deux grands amas ayant tendance à une croissance 2D. De même, il a été déduit que l'augmentation de l'énergie d'incidence réduit la rugosité de surface. Cependant, l'augmentation de la température a besoin de plus de temps de relaxation pour la réduire. Dans une deuxième partie nous avons étudié la croissance hétéroépitaxiale par dépôt biatomique des composés intermétalliques NiAl et Ni<sub>3</sub>Al. Nous avons montré que la surface (110) pourrait générer le film le plus ordonné avec environ 78% de la structure FCC. En outre, le film formé sur cette surface a été analysé par le paramètre SRO,  $\eta$ , et a montré que ce paramètre peut atteindre  $\eta = 0.62$  pour la surface (110). Celle-ci présente un grand potentiel pour former plus de structures Ni<sub>3</sub>Al que Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> contrairement aux surfaces (001) et (111). En particulier, le film mince formé sur la surface (110) contient 70% de structure Ni<sub>3</sub>Al, dont 2/3 contiennent des antisites d'Al, et 30% de structure Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> dont 1/6 avec des antisites d'Al. La température élevée et la faible énergie d'incidence augmentent la capacité de former la phase Ni<sub>3</sub>Al. Pour le dépôt du Ni et Al sur Ni, nous avons trouvé pour les surfaces (001) et (111) la formation des grains du composé intermétallique NiAl de structure B2 riche en Ni de symétrie (110) parallèle au substrat et désorientés les uns par rapport aux autres. Sur la surface (110) nous avons remarqué la formation de grains de structure B2 inclinés par rapport au substrat avec différents angles d'orientation. En outre, l'augmentation de la température du substrat augmente le taux de la structure B2 et diminue la rugosité.

**Mots clés :** simulation par dynamique moléculaire, morphologie, rugosité, homoépitaxie, hétéroépitaxie, composé intermétallique (NiAl et Ni<sub>3</sub>Al).

## Abstract

In the thin film growth field, numerical simulations allow the scientist to model nanoscale events that are difficult to observe experimentally. In this context, simulation by molecular dynamics is an essential tool to investigate all the cases that remain unobserved experimentally. In the present work we have studied in a first part the homoepitaxial growth by monoatomic deposition of the elements (Cu, Ag, Al and Ni). For this, we based our work on numerical simulation by molecular dynamics using an interatomic potential based on the Embedded Atom Method (EAM). Copper growth showed the coexistence of the two nucleated structures at HCP and FCC sites on the same layer. The connection between these structures caused a new rectangular structure. The conversion of hcp to fcc sites produces a collective motion of atoms by favouring 2D growth. However, the coexistence of the hcp and fcc structures can promote a coalescence by linking two large mounds. Similarly, it has been deduced that the increase in incident energy reduces surface roughness. However, the increase in temperature needs more relaxation time to reduce it. In a second part we studied the heteroepitaxial growth by biatomic deposition of the intermetallic compounds NiAl and Ni<sub>3</sub>Al. We have shown that the surface (110) could generate the most ordered film with about 78% of the FCC structure. In addition, the film formed on this surface was analysed by the SRO parameter,  $\eta$ , and showed that this parameter can reach  $\eta = 0.62$  for the surface (110). This has great potential to form more Ni<sub>3</sub>Al structures than Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> in contrast to surfaces (001) and (111). In particular, the thin film formed on the surface (110) contains 70% Ni<sub>3</sub>Al structure, 2/3 of which contains Al antisites, and 30% Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> structure, 1/6 of which contains Al antisites. The high temperature and low incident energy increase the ability to form the Ni<sub>3</sub>Al phase. For the deposition of Ni and Al on Ni, we found for surfaces (001) and (111) the formation of grains of the NiAl intermetallic compound of structure B2 rich in Ni of symmetry (110) parallel to the substrate and disoriented with respect to each other. On the surface (110) we noticed the formation of grains of B2 structure tilted in relation to the substrate with different angles of orientation. In addition, increasing the temperature of the substrate increases the rate of B2 structure and decreases the roughness.

**Keywords:** molecular dynamics simulation, morphology, roughness, homoepitaxy, heteroepitaxy, intermetallic compound (NiAl and Ni<sub>3</sub>Al).

## Table des matières

<i>Remerciement</i> .....	<i>ii</i>
<i>Abstract</i> .....	<i>v</i>
<i>Introduction générale</i> .....	<i>1</i>
<i>Références</i> .....	<i>4</i>
<b>Chapitre I : Généralités sur la croissance des couches minces</b> .....	<b>6</b>
<b>I.1. Introduction</b> .....	<b>6</b>
<b>I.2. Techniques d'élaboration des couches minces</b> .....	<b>6</b>
I.2.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD) .....	6
I.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) .....	7
<b>I.3. Description microscopique d'une surface</b> .....	<b>8</b>
<b>I.4. Mode de croissance des films minces</b> .....	<b>9</b>
<b>I.5. Processus de la croissance épitaxiale</b> .....	<b>11</b>
<b>I.6. Composés intermétalliques Ni-Al</b> .....	<b>12</b>
I.6.1. Phases stables de l'alliage Ni-Al.....	12
I.6.2. Diffusion et défauts dans la phase B2-NiAl.....	14
I.6.3. Diffusion et défauts dans la phase L1 <sub>2</sub> -Ni <sub>3</sub> Al.....	16
<b>I.7. Conclusion</b> .....	<b>17</b>
<i>Références</i> .....	<i>18</i>
<b>Chapitre II : Méthodes des simulations à l'échelle atomique</b> .....	<b>21</b>
<b>II.1. Introduction</b> .....	<b>21</b>
<b>II.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité</b> .....	<b>21</b>
II.2.1. Fondements théoriques .....	22
II.2.2. Modèles énergétiques.....	24
II.2.3. Potentiel des liaisons fortes : approximation au second moment .....	25
<b>II.3. Dynamique moléculaire</b> .....	<b>27</b>
II.3.1. Équation du mouvement .....	27
II.3.2. Algorithmes d'intégration numérique .....	28
II.3.3. Conditions aux limites périodiques .....	30

II.3.4. Ensembles de dynamique moléculaire.....	31
II.3.5. Contrôle de la température et de pression .....	33
<b>II.4. Méthode de simulations Monté Carlo.....</b>	<b>35</b>
II.4.1. Monte Carlo Métropolis (MC) .....	36
II.4.2. Monte Carlo cinétique (KMC) .....	36
<b>II.5. Conclusion.....</b>	<b>37</b>
<b><i>Références .....</i></b>	<b><i>38</i></b>
<b><i>Chapitre III : Croissance homoépitaxiale M/M (M= Cu, Ag, Al, Ni).....</i></b>	<b><i>41</i></b>
<b>III.1. Introduction .....</b>	<b>41</b>
<b>III.2. Étude énergétique.....</b>	<b>42</b>
III.2.1. Énergie d'activation.....	43
III.2.2. Énergie d'Ehrlich-Schwoebel .....	44
III.2.3. Énergie d'adsorption.....	45
III.2.4. Énergie de cohésion et de surface .....	45
<b>III.3. Dépôt des films minces.....</b>	<b>46</b>
III.3.1. Préparation du substrat.....	46
III.3.2. Dépôt.....	48
III.3.3. Étude de la structure du film déposé .....	48
<b>III.4. Étude de la rugosité.....</b>	<b>55</b>
III.4.1. Répartition .....	57
III.4.2. Morphologie des films déposés.....	58
<b>III.5. Effet de la température et de l'énergie d'incidence .....</b>	<b>61</b>
III.5.1. Cuivre.....	61
III.5.2. Nickel.....	62
<b>III.6. Conclusion .....</b>	<b>64</b>
<b><i>Références .....</i></b>	<b><i>65</i></b>
<b><i>Chapitre IV : Croissance hétéroépitaxiale du composé intermétallique L1<sub>2</sub>-Ni<sub>3</sub>Al sur Ni</i></b>	<b><i>69</i></b>
<b><i>.....</i></b>	<b><i>69</i></b>
<b>IV.1. Introduction.....</b>	<b>69</b>

<b>IV.2. Préparation du substrat .....</b>	<b>70</b>
IV.2.1. Résultats et discussion.....	71
IV.2.2. Méthodes d'analyses : fonction de distribution radiale .....	71
IV.2.3. Structure du film déposé.....	72
IV.2.4. Structure idéale $L1_2-Ni_3Al$ .....	74
IV.2.5. Paramètre d'ordre chimique à courte portée.....	75
<b>IV.3. Conclusion.....</b>	<b>84</b>
<b><i>Références .....</i></b>	<b><i>86</i></b>
<b><i>Chapitre V : Croissance hétéroépitaxiale du composé intermétallique B2-NiAl sur Ni</i></b>	<b><i>89</i></b>
<b><i>.....</i></b>	<b><i>89</i></b>
<b>V.1. Introduction .....</b>	<b>89</b>
<b>V.2. Structures idéales de NiAl .....</b>	<b>90</b>
<b>V.3. Dépôt.....</b>	<b>92</b>
V.3.1. Préparation du substrat.....	92
V.3.2. Effet de l'orientation.....	92
V.3.3. Étude de la stœchiométrie .....	98
V.3.4. Effet de la température.....	98
V.3.5. Paramètre d'ordre chimique à courte portée .....	102
V.3.6. Morphologie des films .....	102
<b>V.4. Conclusion .....</b>	<b>104</b>
<b><i>Références .....</i></b>	<b><i>105</i></b>
<b><i>Conclusion générale &amp; perspectives .....</i></b>	<b><i>107</i></b>
<b><i>Liste des figures.....</i></b>	<b><i>110</i></b>
<b><i>Liste des tableaux.....</i></b>	<b><i>113</i></b>
<b><i>Publications .....</i></b>	<b><i>114</i></b>
<b><i>Conférences, Congrès et Colloques Nationaux et Internationaux .....</i></b>	<b><i>115</i></b>
<b><i>Communications orales.....</i></b>	<b><i>115</i></b>

## Introduction générale

Les couches minces représentent l'élément essentiel dans la technologie de pointe, notamment dans les domaines de la micro-électronique, des capteurs de la catalyse, du stockage de l'information, des dispositifs optiques, de la magnétorésistance géante [1], des autonettoyants [2] des super hydrophobes [3] des antibactériens [4] du biomédical [5] de l'optique accordable et des lasers quantiques [6,7]. Les chercheurs qui travaillent sur les couches minces savent bien qu'il existe actuellement plusieurs travaux qui traitent de divers aspects de la science et de la technologie des couches minces, mais ce fait n'empêche pas de se lancer dans des thématiques pareilles. En particulier, les couches minces à base des composés intermétalliques ont joué un rôle important dans l'avancement de nombreuses branches de la science et de l'ingénierie comme l'aérospatiale et les turboréacteurs. Parmi les propriétés spécifiques qui renforcent l'importance de ces composés intermétalliques, on cite leur haute résistance, leur faible densité, leur plus grande résistance électrique, leur point de fusion élevé, etc. La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées est en cours et l'étude des composés intermétalliques revêt donc une importance considérable.

L'étude de la croissance de couches minces d'alliages à base de composés intermétalliques porte un intérêt fondamental sur la nature des alliages formés et les mécanismes de diffusion mis en jeu lors de la croissance. Cette croissance est souvent régie par une compétition, fastidieuse à comprendre, entre la cinétique et la thermodynamique. Le diagramme de phase du système bimétallique Ni-Al présente une complexité dont l'existence de plusieurs composés définis et ordonnés jusqu'à hautes températures ainsi que l'existence de  $\beta$ -NiAl sur un large domaine de composition. Donc il est difficile de prévoir dans ces conditions quels composés vont se former pendant le recuit d'une couche mince de Al/Ni. Les mécanismes de diffusion introduits dans la cinétique de croissance des composés intermétalliques sont complexes et dépendent fortement de la composition des alliages en formation et de l'ordre cristallographique.

En outre, le contrôle de la morphologie des surfaces cristallines pendant la croissance est crucial pour les applications technologiques. Or les surfaces en croissance sont fréquemment affectées par des instabilités morphologiques. Leur maîtrise est donc très importante, et l'enjeu peut être soit de les éviter dans le but de conserver des surfaces planes, soit au contraire de les exploiter, puisque le développement des instabilités peut être vu comme étant une source de nano-structuration spontanée des surfaces. D'un point de vue fondamental, l'étude de ces instabilités est très intéressante car leur origine n'est pas toujours comprise malgré les nombreuses études et modèles qui ont été proposés [8–11].

Plusieurs méthodes ont été développées pour produire des revêtements nanocristallins de NiAl par différentes techniques, telles que la pulvérisation thermique, le broyage mécanique (MA), l'électrodéposition, le dépôt physique en phase vapeur (PVD), le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et la pulvérisation magnétron [12,13].

Cependant les simulations numériques permettent au scientifique de modéliser des événements à l'échelle nanométrique qui sont difficiles à observer expérimentalement. Il est connu qu'un certains nombres d'événements critiques dans la croissance des cristaux se produisent à l'échelle nanométrique, ce qui motive naturellement une approche basée sur la simulation atomique. L'approche de simulation fournit des données précises à l'échelle atomique sur la morphologie de la surface et montre les comportements détaillés des atomes qui sont difficiles à observer par des expériences [14].

Cette thèse présente, dans une première partie une étude de la croissance homoépitaxiale par dépôt monoatomique des éléments (Cu, Ag, Al et Ni) et dans une deuxième partie une étude hétéroépitaxiale par dépôt biatomique des composés intermétalliques NiAl et Ni<sub>3</sub>Al. Pour cela, on s'est fondé sur la simulation numérique par dynamique moléculaire en utilisant un potentiel interatomique basé sur le modèle de l'atome entouré EAM (Embedded Atom Method) qui a montré des résultats prometteurs dans l'étude des métaux et leurs alliages. En particulier, pour le cuivre nous avons utilisé le potentiel développé par Mishin et al. [15] utilisant plusieurs paramètres et incluant les énergies ab-initio dans la base de données d'ajustement. Pour l'argent nous avons utilisé le potentiel développé par Wu et al. [16], pour Nickel, Aluminium et leurs composé intermétallique nous avons utilisé le potentiel développé par Pun et Mishin [17] ; ce dernier est basé sur des potentiels précis développés précédemment pour le Ni et l'Al purs. Les interactions croisées sont adaptées à l'énergie cohésive expérimentale, au paramètre de réseau et aux constantes élastiques du B2-NiAl, ainsi qu'aux énergies de formation ab-initio de plusieurs composés intermétalliques réels ou imaginaires ayant des structures cristallines et des compositions chimiques différentes. Le potentiel reproduit avec précision une variété de propriétés physiques des phases NiAl et Ni<sub>3</sub>Al, et montre un accord raisonnable avec les données expérimentales et ab-initio pour la stabilité de phase dans le diagramme de phase du Ni-Al.

Cette thèse est structurée selon cinq chapitres à savoir :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique généralisée présentant un aperçu sur la croissance des couches minces dans laquelle nous décrirons les techniques expérimentales les plus utilisées permettant de réaliser ces couches ainsi que les mécanismes élémentaires de la croissance épitaxiale et ses modes. Nous présenterons aussi une revue sur les composés

intermétalliques Ni-Al, qui comprend une présentation des phases stables ainsi que la diffusion et les types de défauts dans les phases B2-NiAl et L1<sub>2</sub>-Ni<sub>3</sub>Al.

Le deuxième chapitre sera dédié à une description globale des méthodes de simulations numériques homologués dans des études à l'échelle atomique, plus particulièrement la méthode de dynamique moléculaire qui a été adoptée dans ce travail de thèse. De plus, ce chapitre a fait appel aux différents modèles des potentiels assurant les liaisons interatomiques qui constituent la base de toute simulation par dynamique moléculaire, on note que le potentiel de l'atome entourée 'Embedded Atom Method (EAM)' a été utilisé le long de nos simulations numériques.

Dans le chapitre qui suit nous avons étudié la croissance homoépitaxiale des éléments suivants : cuivre, argent, aluminium et nickel sur leur surface (111). Nous avons commencé par une étude statique à 0K où nous avons caractérisé énergétiquement les mécanismes élémentaires ayant lieu à la surface de ces matériaux. Ensuite, nous avons procédé à une étude dynamique à différentes températures qui nous a permis d'étudier certains mécanismes comme la nucléation des clusters et l'aboutissement à des structures cristallines de types FCC et HCP ainsi que l'étude de la rugosité des films déposés en fonction de l'énergie d'incidence et de la température.

Finalement, les deux derniers chapitres (quatrième et cinquième chapitre) ont été consacrés à la croissance hétéroépitaxiale biatomique des composés intermétalliques Ni<sub>3</sub>Al et NiAl respectivement, dans lesquels un nouveau scénario de dépôt a été envisagé à savoir le contrôle du rapport Ni:Al de 3:1 et 1:1 afin de reproduire la composition désirée dans le dépôt. Ceci, afin d'étudier les potentialités de formation desdits composés intermétalliques sur les surfaces Ni(001), Ni(110) et Ni(111). L'influence de certains paramètres tels que l'orientation du substrat et la température ont été pris en compte ainsi que l'énergie d'incidence.

## Références

- [1] L. Pilia, M. Serri, M.M. Matsushita, K. Awaga, S. Heutz, N. Robertson, Giant magnetoresistance in a molecular thin film as an intrinsic property, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 2383–2388.
- [2] M. Saif, S.A. El-Molla, S.M.K. Aboul-Fotouh, H. Hafez, M.M. Ibrahim, M.S.A. Abdel-Mottaleb, L.F.M. Ismail, Synthesis of highly active thin film based on TiO<sub>2</sub> nanomaterial for self-cleaning application, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 112 (2013) 46–51.
- [3] B.-Y. Jeong, E.-H. Jung, J.-H. Kim, Fabrication of superhydrophobic niobium pentoxide thin films by anodization, *Appl. Surf. Sci.* 307 (2014) 28–32.
- [4] S. Cao, B. Liu, L. Fan, Z. Yue, B. Liu, B. Cao, Highly antibacterial activity of N-doped TiO<sub>2</sub> thin films coated on stainless steel brackets under visible light irradiation, *Appl. Surf. Sci.* 309 (2014) 119–127.
- [5] D.J. Anderson, K. Najafi, S.J. Tanghe, D.A. Evans, K.L. Levy, J.F. Hetke, X. Xue, J.J. Zappia, K.D. Wise, Batch fabricated thin-film electrodes for stimulation of the central auditory system, *IEEE Trans. Biomed. Eng.* 36 (1989) 693–704.
- [6] C. Foucher, B. Guilhabert, N. Laurand, M.D. Dawson, Wavelength-tunable colloidal quantum dot laser on ultra-thin flexible glass, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 141108.
- [7] S. Schwarz, S. Dufferwiel, P.M. Walker, F. Withers, A.A.P. Trichet, M. Sich, F. Li, E.A. Chekhovich, D.N. Borisenko, N.N. Kolesnikov, Two-dimensional metal–chalcogenide films in tunable optical microcavities, *Nano Lett.* 14 (2014) 7003–7008.
- [8] W. Barvosa-Carter, M.J. Aziz, L.J. Gray, T. Kaplan, Kinetically driven growth instability in stressed solids, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 1445–1448.
- [9] J. Krug, New mechanism for impurity-induced step bunching, *EPL (Europhysics Letters)* 60 (2002) 788–794.
- [10] P. Politi, G. Grenet, A. Marty, A. Ponchet, J. Villain, Instabilities in crystal growth by atomic or molecular beams, *Phys. Rep.* 324 (2000) 271–404.
- [11] A.B.H. Hamouda, Morphologie et stabilité des surfaces cristallines nanostructurées, dynamique des instabilités : Théorie et modélisation, Thèse de doctorat. Université blaise pascal, France (2007).
- [12] M. Mohammadnezhad, M. Shamanian, M.H. Enayati, M. Salehi, Influence of annealing temperature on the structure and properties of the nanograined NiAl intermetallic coatings produced by using mechanical alloying, *Surf. Coat. Technol.* 217 (2013) 64–69.
- [13] B. Ning, M. Shamsuzzoha, M.L. Weaver, Microstructure and property analysis of DC magnetron sputtered NiAl-0.6Hf coatings, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 1270–1275.
- [14] D.D. Vvedensky, Multiscale modelling of nanostructures, *J. Phys. Condens. Matter.* 16 (2004) R1537–R1576.
- [15] Y. Mishin, M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos, A.F. Voter, J.D. Kress, Structural stability and lattice defects in copper: Ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 224106.
- [16] H.H. Wu, D.R. Trinkle, Cu/Ag EAM potential optimized for heteroepitaxial diffusion from ab initio data, *Comput. Mater. Sci.* 47 (2009) 577–583.
- [17] G.P. Purja Pun, Y. Mishin, Development of an interatomic potential for the Ni-Al system, *Philos. Mag.* 89 (2009) 3245–3267.

Chapitre I :

Généralités sur la croissance  
des couches minces

## I.1. Introduction

Lorsque la couverture de l'adsorbat dépasse la gamme des monocouches, on parle de croissance en couches minces. La croissance orientée d'un film cristallin sur un substrat monocristallin est appelée épitaxie, qui, à son tour, est subdivisée en homoépitaxie (lorsque le film et le substrat sont du même matériau) et en hétéroépitaxie (lorsque le film et le substrat sont différents). L'étude de ce type des systèmes permet de cumuler les aspects essentiels tels que les effets de la taille '*nano*' et les effets de structure '*alliage*' de façon à moduler leurs potentialités en sens de propriétés structurales et chimiques/physiques. Dans la finalité de comprendre et de contrôler ces propriétés, il est nécessaire de commencer par caractériser la structure atomique et l'ordre chimique afin de tirer la relation de cause à effet entre la structure et les propriétés.

La croissance du film est contrôlée par les phénomènes thermodynamiques et cinétiques. Les tendances générales de la croissance des films sont comprises dans l'approche thermodynamique en termes d'énergies relatives de surface et d'interface. D'autre part, la croissance du film est un processus cinétique de non-équilibre, dans lequel les étapes de limitation du taux de couverture affectent le mode de croissance nette. La croissance des couches est un processus qui ait lieu généralement sur une surface (phénomène surfacique). Dans ce chapitre, les phénomènes de surface impliqués dans la croissance des films minces et leur effet sur le mode de croissance, ainsi que sur la structure et la morphologie des films en croissance, sont discutés [1].

## I.2. Techniques d'élaboration des couches minces

Les techniques permettant de réaliser des dépôts des couches minces sont très nombreuses. La technologie et les machines de dépôt de matériaux en couches minces ont beaucoup évolué depuis les années soixante. Le développement d'un grand nombre des techniques d'analyse de surface et de contrôle de plus en plus précises a favorisé une meilleure compréhension des processus de dépôts et une adaptation de plus en plus performante des films déposés.

Les plus connus et les plus utilisés sont les procédés sous vide utilisant un précurseur gazeux. Ces procédés peuvent être répertoriés en deux grandes familles : les procédés physiques en phase vapeur (PVD pour Physical Vapor Deposition) et les procédés de dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapor Deposition). La figure I.1 résume la classification de ces méthodes.

### I.2.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat. Ces procédés regroupent toutes les techniques qui mettent en œuvre des dépôts de films minces sous vide par condensation d'une phase vapeur du

matériau sur le substrat. La source est généralement une cible solide que l'on vaporise de diverses manières, et la dénomination du procédé dépend de la technique utilisée pour évaporer la cible. Ainsi, on distingue :

- ✓ Les techniques par faisceau d'ions (EBPVD pour Electron Beam Physical Vapor Deposition) ;
- ✓ Les techniques d'évaporation par arc électrique (Cathodic Arc) ;
- ✓ Les techniques de pulvérisation cathodique (Sputtering) ;
- ✓ Les techniques d'ablation laser pulsé (PLD pour Pulsed Laser Deposition).

Une fois vaporisés, les atomes de la cible sont transférés vers le substrat à travers un vide assez poussé (de  $10^{-5}$  à  $10^{-10}$  Pa) afin d'éviter la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène. Lorsque ces atomes rencontrent le substrat qui est légèrement plus froid qu'eux, ils s'y condensent définitivement pour former le dépôt.

### 1.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les techniques de dépôt par voie chimique encore appelées « *Chemical Vapor Deposition (CVD)* » permettent de réaliser des dépôts sur un substrat chauffé à haute température à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide. Les précurseurs sont le plus souvent des hydrocarbures, des hydrures mais aussi des fluorures, des chlorures, des bromures, des iodures, des organométalliques y compris les carbonyles [2]. Les composés volatils du matériau à déposer peuvent être éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où est placé le substrat. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur au niveau du substrat chauffé. Le dépôt résulte d'un ensemble de réactions chimiques, de processus thermodynamiques et cinétiques. Les réactions chimiques déterminent la nature du dépôt et le type d'espèces présentes. Elles peuvent être activées de différentes manières :

- ✓ Thermiquement (chauffage par effet joule, induction, rayonnement, . . .CVD),
- ✓ Par impact électronique (plasma, PECVD-Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition),
- ✓ Par des photons (lasers, lampes à mercure, photo-CVD. . .) etc.

Cette technique offre l'avantage de pouvoir recouvrir des pièces de formes complexes avec une bonne homogénéité en épaisseur. La structure granulaire et l'orientation cristallographique de croissance peuvent être contrôlées. Elle présente cependant un inconvénient majeur : la limite de température que peut supporter le substrat. En effet, le substrat doit être chauffé à une température qui est en général comprise, selon les matériaux à déposer, entre  $500^{\circ}\text{C}$  et  $2000^{\circ}\text{C}$  afin que les réactions chimiques et les transformations physiques voulues puissent avoir lieu. Or de nombreux matériaux ne peuvent pas être chauffés à ces températures sans se détériorer ou subir des

modifications de caractéristiques physiques. C'est pourquoi, le plus souvent, ce procédé de dépôt est assisté par plasma. Dans ces dernières conditions, l'énergie thermique nécessaire aux réactions est fournie par les électrons et les ions énergétiques du plasma qui permettent d'activer les réactions sur le dépôt en croissance.

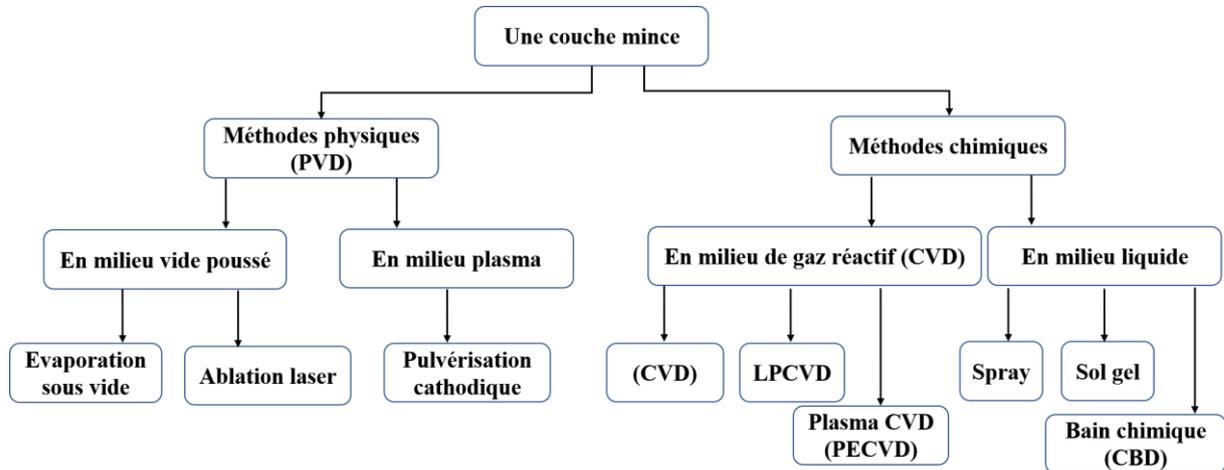


Figure I.1: Schéma générale des méthodes de dépôt de couches minces [3].

### I.3. Description microscopique d'une surface

Les métaux sont souvent cristallisés sous forme cubique, et se présentent sous trois types : cubique à faces centrées (FCC) que l'on observe dans les éléments Cu, Ag, Al, Au, Ni, phase L1<sub>2</sub> du Ni<sub>3</sub>Al ou la phase L1<sub>0</sub> du NiAl... cubique centré (CC) que l'on trouve dans des éléments tels que Mn, Cr, Mo, Ta, et la phase β de NiAl(β-NiAl); d'autres métaux se cristallisent selon un système hexagonal compact (hexagonal compact HPC) comme Mg, Zr, Cd, Zn. Une surface représente un environnement très asymétrique où les atomes ont une coordination et une structure électronique modifiées par rapport aux atomes du volume. Il en résulte que la structure de la surface peut être radicalement différente d'une simple terminaison du cristal. Il existe au sein du cristal des plans de haute symétrie. Ils sont définis en cristallographie par des faibles indices de *Miller* comme par exemple les surfaces (001), (110) et (111) qui ont fait l'objet de plusieurs études [4–7]. La densité des atomes dans ces plans est plus élevée qu'ailleurs (exemple 16.13, 11.41 et 18.75 at/nm<sup>2</sup> respectivement pour Ni(001), Ni(110) et Ni(111)). Ces plans sont schématisés sur la Figure (I.2).

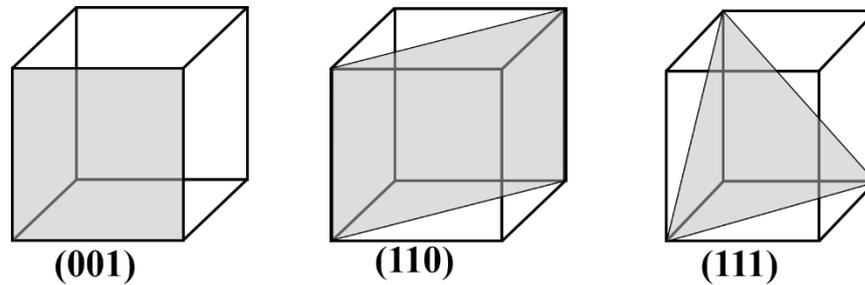


Figure I.2 : Représentation des trois plans (001), (110), et (111) dans une structure cubique.

#### I.4. Mode de croissance des films minces

Les propriétés des films minces sont très dépendantes de la structure (morphologie) de leurs surfaces, elles en sont même dépendantes des modes de croissance des couches. Ces modes de croissance dépendent essentiellement des énergies de surface du substrat ( $\gamma_{ss}$ ), du film ( $\gamma_{sf}$ ) et de l'interface entre le film et le substrat ( $\gamma_{isf}$ ) à travers le bilan énergétique suivant [8] :

$$\Delta\gamma = \gamma_{sf} - \gamma_{ss} + \gamma_{isf} \quad (\text{I.1})$$

Pour connaître le mode suivant lequel la croissance s'effectue, il faut savoir si les conditions favorables pour le film F déposé pour s'étaler sur toute la surface du substrat S sont remplies ou, au contraire, pour que la surface couverte par F soit minimisée. Cela revient à étudier le signe de  $\Delta\gamma$  de l'équation (I.1).

- ✓ Si  $\Delta\gamma \geq 0$ , l'énergie d'adhésion est suffisante pour que les deux couches épitaxiées adhèrent l'une sur l'autre : le film F va avoir tendance à couvrir toute la surface du substrat (on dit qu'il mouille le substrat) et la croissance sera bi-dimensionnelle (appelé aussi croissance Frank-van der Merwe) [9]. Chaque couche non terminée du cristal tend à se compléter avant qu'une nouvelle couche commence à croître. Pour cela, ce mode est désigné aussi par « croissance couche par couche ». Ce mode de croissance est favorisé lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est moindre ou égale à celle entre la couche déposée et le substrat.
- ✓ Si  $\Delta\gamma \leq 0$ , dans ce cas, la croissance de F sur S se fera de telle manière à minimiser la surface du film F (on dit aussi que le film F mouille partiellement le substrat S, la croissance sera tri-dimensionnelle ou mode Volmer-Weber VW) [10], dans ce cas, des petits germes se forment à la surface du substrat. Les germes vont croître pour former des îlots qui coalescent ensuite pour donner une couche mince continue. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat.

- ✓ Si le signe de  $\Delta\gamma$  dépend de l'épaisseur, après un début de croissance bi-dimensionnelle jusqu'à une épaisseur critique, la formation d'îlots devient énergétiquement favorable, d'où une transition d'un mode de croissance 2D vers un mode en 3D (ou mode Stranski-Krastanov-SK) [11]. Cette transition apparaît comme une combinaison des deux modes précédents, elle n'est pas encore complètement comprise bien qu'elle puisse être induite par la relaxation de l'énergie élastique emmagasinée dans une hétérostructure contrainte. Ce phénomène est à l'origine de la formation des structures auto-organisées et des ondulations dans les structures à contraintes compensées [12].

Les trois principaux modes de croissance des couches minces sont illustrés sur la figure (I.3) qui présente l'évolution de la morphologie de la surface au fur et à mesure que la couverture de la surface  $\theta$  (exprimée en monocouches, ML) augmente.

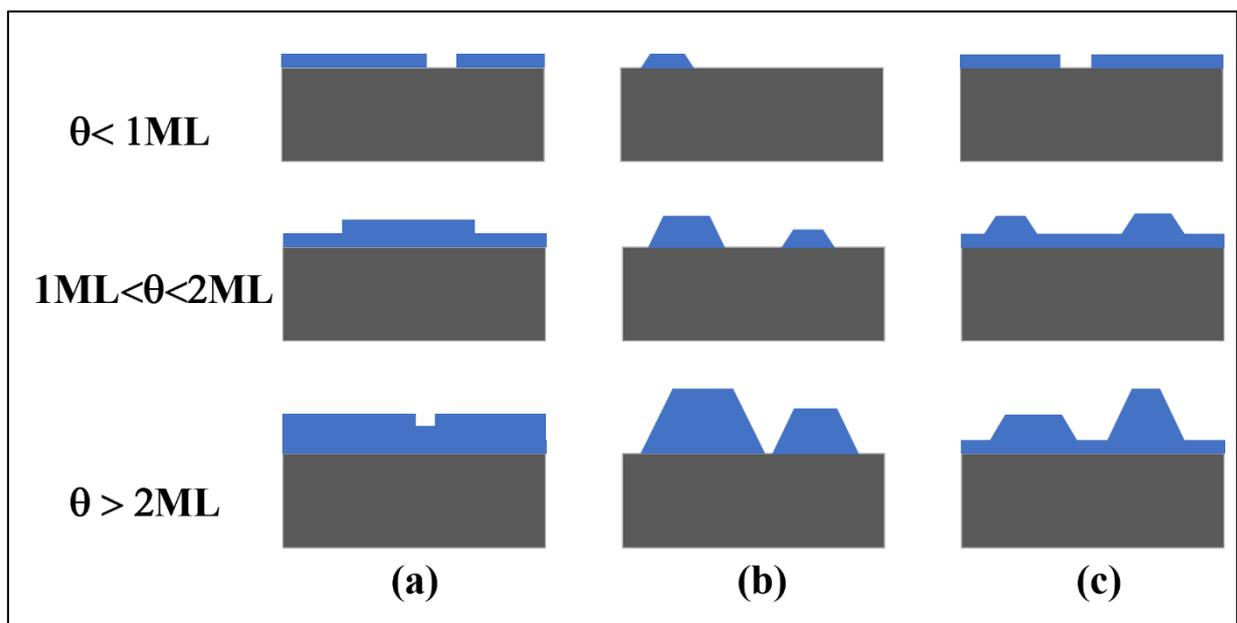


Figure I.3 : Différents modes de croissance sur une surface. (a) Mode Frank - van der Merwe (mode 2D) ; (b) Mode Volmer - Weber (mode 3D) ; (c) Mode Stranski - Krastanov (mode mixte)

La croissance SK est considérée comme le scénario de croissance thermodynamique général pour les systèmes hétéroépitaxiaux avec un désaccord des paramètres de maille important et une faible énergie de surface de l'adsorbat. Dans ce contexte Röder et al. [13] ont montré que la croissance de Ag sur Pt(111) se fait à deux dimensions jusqu'à une épaisseur de film critique, après laquelle une transition vers une croissance 3D a lieu. Cette épaisseur critique passe de 1 ML à 130 K à 6-9 ML à 300 K, sachant que l'homoépitaxie Ag (111) est tridimensionnelle en dessous de 400 K. La raison de ce changement est uniquement d'origine cinétique. Elle est essentiellement due au fait que la contrainte de compression appliquée sur les couches adsorbées sur la surface en raison de leur désaccord des paramètres de maille avec le substrat [14] réduit la barrière supplémentaire

au niveau des marches, probablement parce qu'elle facilite la diffusion entre les couches par échange. Les observations expérimentales sur les systèmes Ge/Si montrent une épaisseur critique d'environ 3 monocouches (ML) pour le Ge pur sur Si [15]. Pour le système Pb/Si(111), plusieurs études montrent qu'il est de type SK [16–19].

Dans les systèmes homoépitaxiaux, où le désaccord des paramètres de maille est absent, les mobilités sur les couches sont en général identiques, la hauteur de la barrière de marche supplémentaire détermine à elle seule la morphologie de croissance qui en résulte. Si cette barrière est efficace à la température de dépôt, le système est cinétiquement limité et la croissance est tridimensionnelle (VW) [13]. Le mode de croissance est susceptible de changer d'un mode îlot vers le mode couche par couche, ou l'inverse c.à.d. du mode couche par couche vers le mode îlot par l'addition d'un deuxième élément sur la surface du substrat, appelé ainsi surfactant [20,21]. Dans ce contexte Van der Vegt et al. [22] ont signalé que, l'utilisation de Sb comme surfactant modifier le mode de croissance 3D de Ag(111) en mode couche par couche, ce qui permet d'obtenir des surfaces beaucoup plus lisses aux températures de croissance entre 225 K et 375 K. Pour expliquer ça, ils ont suggéré que le Sb abaisse la barrière de diffusion entre les couches.

### I.5. Processus de la croissance épitaxiale

La croissance d'un film mince passe par des processus élémentaires atomiques qui se produisent sur la surface [23]. La figure (I.4) montre les processus les plus souvent rencontrés dans la croissance cristalline, on peut en citer les suivants :

- ✓ Les atomes sont déposés sur un substrat avec un flux  $F$  (Fig.4a).
- ✓ Les atomes deviennent des adatoms et ils peuvent diffuser avec une constante de diffusion  $D$  (Fig.4b).
- ✓ Les adatoms peuvent en rencontrer d'autres pour former un dimère (début de la nucléation) (Fig.4d).
- ✓ Les adatoms peuvent s'attacher à un cluster (îlot, agrégat) existant (Fig.4f).
- ✓ Un adatome lié au bord d'un cluster peut diffuser le long du bord du cluster (Fig.4c).
- ✓ Un adatome au bord d'une marche peut tomber sur la terrasse inférieure ("downward diffusion" / diffusion descendante) (Fig.4e).
- ✓ Certains adatoms peuvent s'évaporer de la surface (désorption) (Fig.4g).

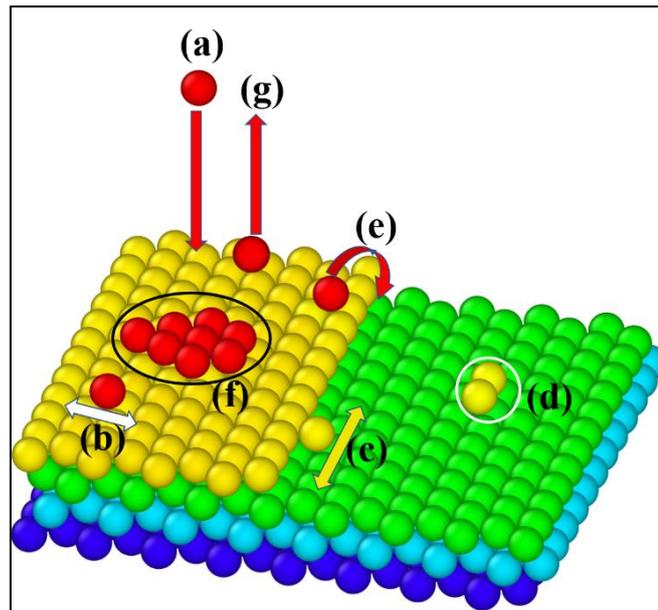


Figure I.4 : Processus élémentaires observés lors d'une croissance des couches minces (a) déposition, (b) diffusion, (c) diffusion au bord d'une marche, (d) nucléation, (e) diffusion descendante, (f) attachement d'un adatome sur un îlot, (g) ré-évaporation ou désorption.

## I.6. Composés intermétalliques Ni-Al

Actuellement, dans l'industrie aérospatiale le composé intermétallique NiAl a été considéré comme matériau ayant de potentielles propriétés structurales à hautes températures. La description théorique des diagrammes de phase des alliages reste un objectif à atteindre par la communauté et les progrès scientifiques. En effet, un grand intérêt a été rapporté avoir des voies de fabrication complexes à travers divers éléments de renforcement de l'alliage ainsi que des analyses théoriques.

### I.6.1. Phases stables de l'alliage Ni-Al

Le composé  $\beta$ -NiAl est une phase intermédiaire, stable dans un domaine bien défini de composition chimique. La séparation de phases du système Ni-Al montre une miscibilité importante de l'aluminium dans le nickel et met en évidence cinq composés intermétalliques stables :  $\beta$ -NiAl,  $\gamma$ '-Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>, NiAl<sub>3</sub> et  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> comme le représente la figure suivante.

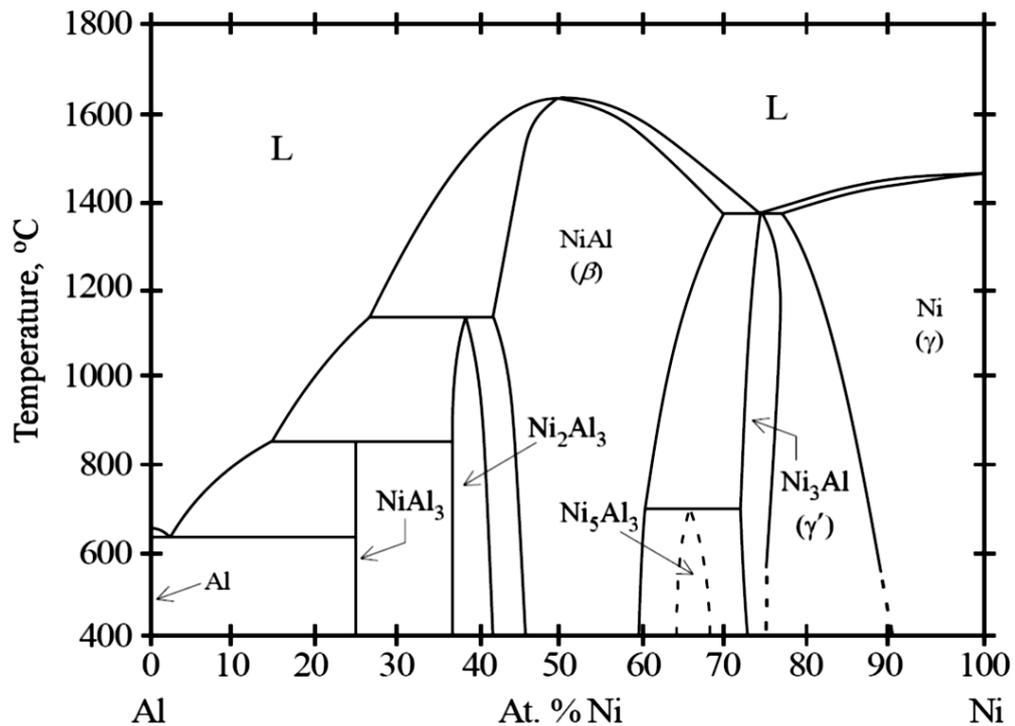


Figure I.5 : Diagramme de phases de l'alliage binaire Ni-Al [24].

Plusieurs caractéristiques du diagramme de phase binaire Ni-Al de la figure (I.5) méritent d'être mentionnées. NiAl fond de manière congruente à 1640 °C et possède un large champ monophasé qui s'étend de 45 à 60% atomique de nickel. Ce large champ de phase permet des écarts par rapport à la stœchiométrie et permet d'améliorer les propriétés mécaniques sans entrer dans un champ biphasé. Cette caractéristique est différente de la majorité des autres composés intermétalliques qui sont soit des composés de ligne, soit un champ de phase très étroit. La structure cristalline CsCl de NiAl est représentée sur la figure (I.6), qui montre également les vecteurs de glissement généralement observés dans NiAl.

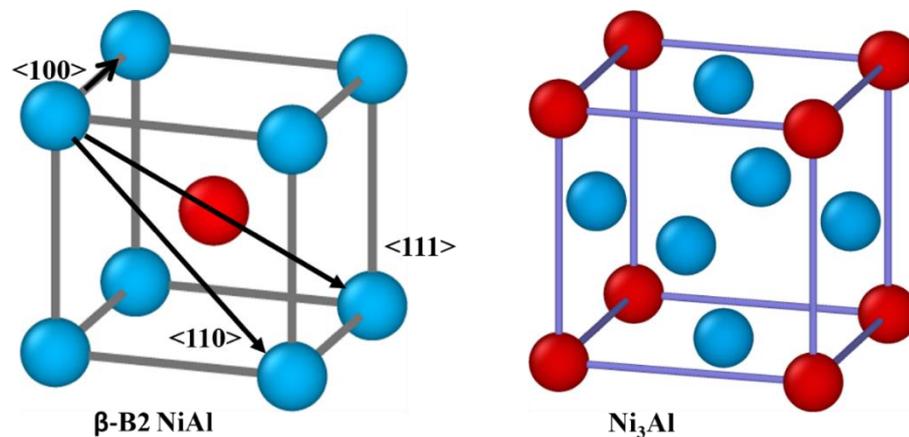


Figure I.6 : Structures des phases  $\beta$ -B2 NiAl et  $\gamma'$ -L1<sub>2</sub> Ni<sub>3</sub>Al.

Le système NiAl a une structure cristalline cubique centrée ordonnée (B2) où Ni occupe les sites des sommets et Al occupe les sites centrés. Le module d'élasticité est fortement anisotrope ; les valeurs de module sont 94.46, 184.51 et 270.43 GPa pour les orientations  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$ , respectivement [25]. Il est toutefois plus couramment reconnu que, dans le cas des aluminures pour couche de liaison de barrière thermique, la phase martensitique de ces alliages est de structure L1<sub>0</sub> [26].

La phase Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> possède la structure orthorhombique typique Pt<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub> représentée sur la Figure (I.7). Cette phase est stable jusqu'à la température 700°C à laquelle elle subit une transformation péritectoïde. Cette phase peut aussi se former à partir de la phase martensitique recuite pendant plusieurs heures à une température inférieure à 700°C.

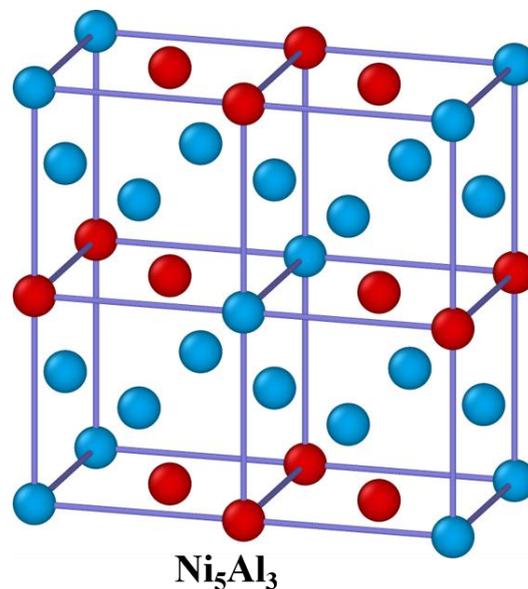


Figure I.7 : Structure de phase Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> (le bleu désigne les atomes de Nickel et le rouge désigne les atomes d'aluminium).

### I.6.2. Diffusion et défauts dans la phase B2-NiAl

La déviation de la stœchiométrie de la structure B2 ordonnée à base de l'aluminium et du nickel est accommodée par la formation de défauts structuraux dont les lacunes de nickel ( $V_{Ni}$ ) pour le composé riche en aluminium et des atomes de nickel en antisite ( $Ni_{Al}$ ) pour le composé riche en nickel (Figure I.8).

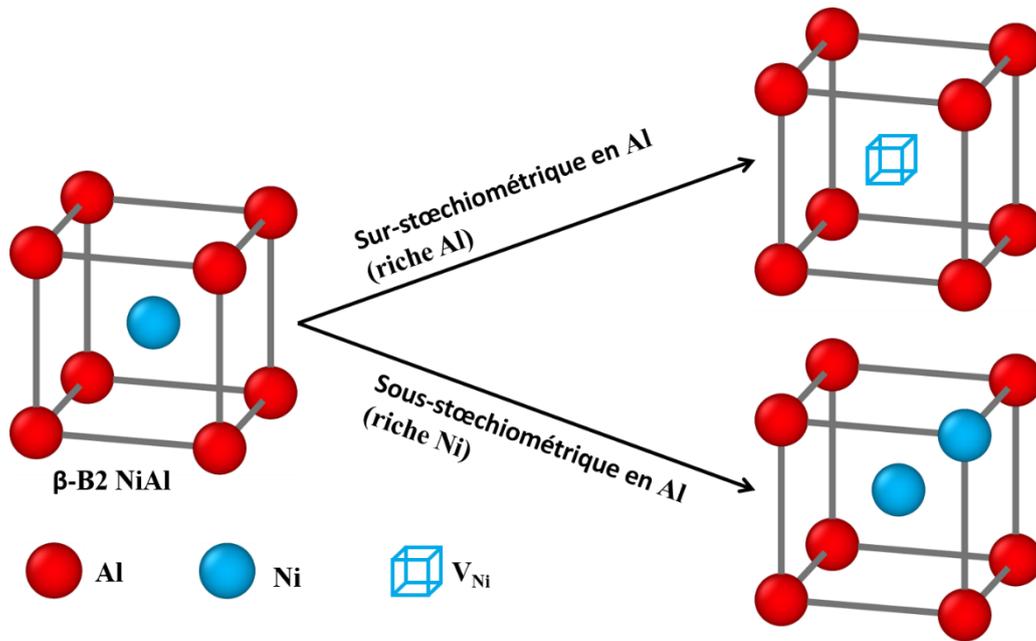


Figure I.8 : Défauts de structure dans la phase  $\beta$ -B2 NiAl en fonction de la composition de l'alliage ( $V_{Ni}$  site vide de Nickel)

En fonction de la composition du système dans la phase  $\beta$ -NiAl, la variation des types de défauts et la cinétique de diffusion montrent que le nickel diffuse plus que trois fois plus vite que l'aluminium dans les aluminures de nickel riche en nickel (sous-stœchiométriques) et moins vite que l'aluminium dans la phase NiAl riche en aluminium (sur stœchiométrique). D'autre part, les coefficients de diffusion du nickel dans la phase  $\beta$ -NiAl pour différentes stœchiométries et à différentes températures sont représentées sur la figure (I.9). En outre, les coefficients de diffusion de l'aluminium et du nickel dans la phase NiAl sont d'autant plus grands que l'on s'écarte de la stœchiométrie, et à partir de 1000°C, le nickel diffuse plus rapidement que l'aluminium.

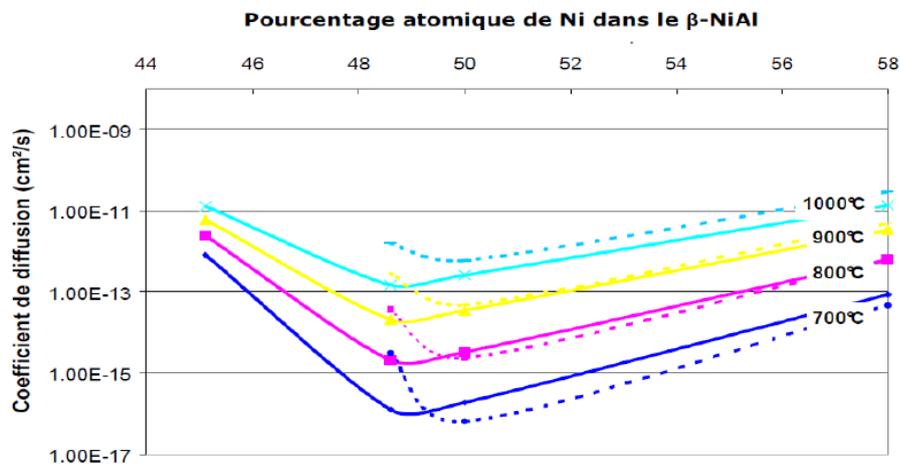


Figure I.9 : Coefficients de diffusion du nickel dans la phase NiAl pour différentes stœchiométries et à différentes températures [27].

Enfin, dans la phase ordonnée B2-NiAl les lacunes sont piégées sur le sous-réseau nickel par des antisites de nickel sur le sous-réseau aluminium. On dénombre deux lacunes par antisite de nickel, en invoquant ainsi la présence de ‘défauts triples’ (Figure (I.10)) [28].

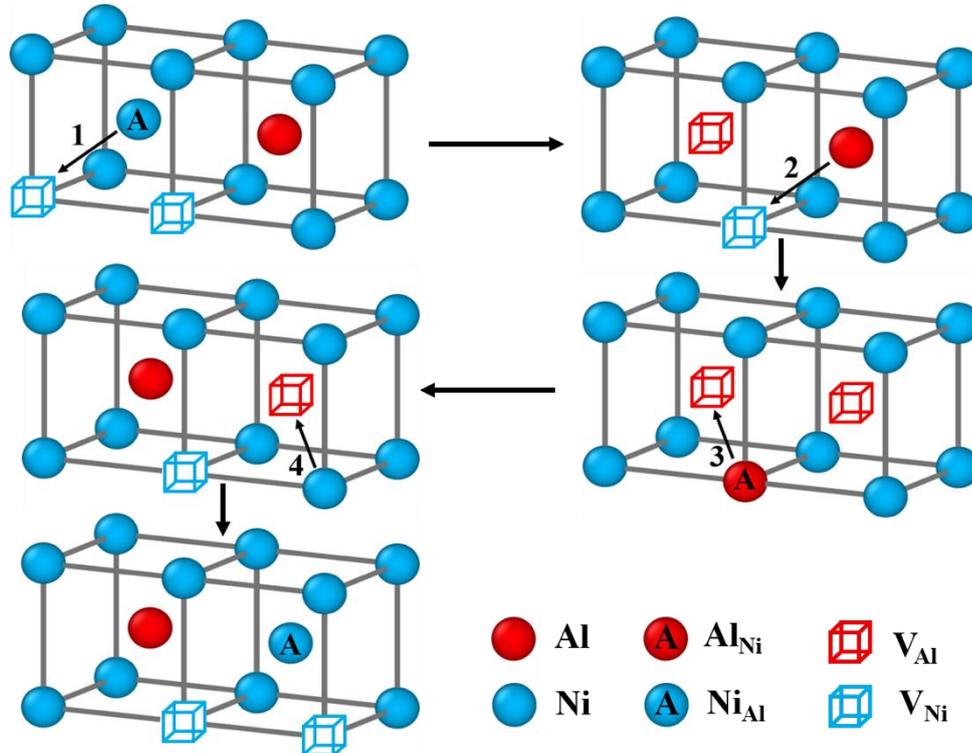


Figure I.10 : Schéma du mécanisme de diffusion ‘défaut triple’ pour la diffusion de nickel dans la phase NiAl.

### I.6.3. Diffusion et défauts dans la phase L<sub>12</sub>-Ni<sub>3</sub>Al

Le modèle proposé par G.F. Hancock [29] est utilisé pour expliquer la diffusion dans les alliages bimétalliques de type L<sub>12</sub>. Ce modèle est basé sur des cycles à 6 sauts figure (I.11). Au cours de la première moitié du cycle, l'ordre local est "détruit", ce qui a une conséquence d'augmenter l'énergie du système. Les trois derniers sauts permettent de rétablir l'ordre local ; le système retrouve alors son énergie initiale. Au cours de ce cycle, la diffusion des atomes se fait donc totalement sans augmentation du désordre.

Ceci permet de dire que le coefficient de diffusion de nickel dans la phase Ni<sub>3</sub>Al est beaucoup plus grand que le coefficient de diffusion d'aluminium.

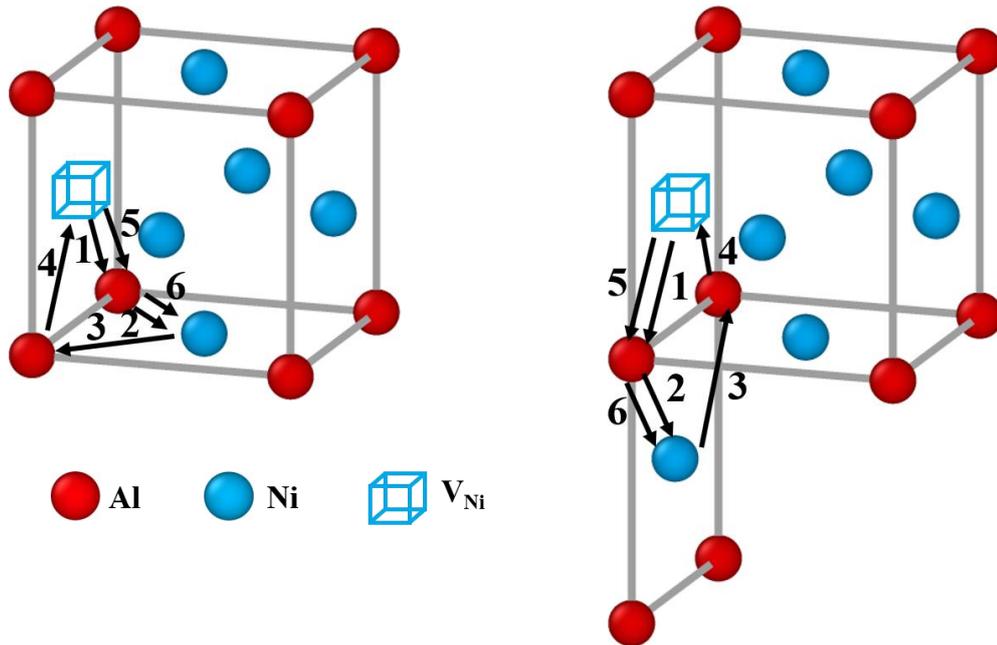


Figure I.11 : Cycle de diffusion à six sauts dans  $Ni_3Al$ .

## I.7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons abordé les méthodes d'élaboration des couches minces communément utilisées, ainsi que les différents modes de croissance et les éléments qui l'influencent. Ces modes de croissance dépendent essentiellement des énergies de la surface et de l'interface. Aussi, nous avons évoqué des composés intermétalliques et leurs applications, des diffusions et défauts dans les phases de leur structure. Les composés intermétalliques,  $NiAl$  possède un large champ monophasé, ce dernier permet des écarts par rapport à la stœchiométrie. Cette caractéristique est différente de la majorité des autres composés intermétalliques qui sont soit des composés de ligne, soit un champ de phase très étroit.

Pour bien comprendre ce qui se passe à l'échelle atomique et enlever l'ambiguïté trouvée dans la croissance des couches minces, nous aurons besoin des méthodes numériques très fiables et puissantes. La simulation par dynamique moléculaire, à présenter un apport important dans ces études ce qui nous poussera de l'adopter comme outil de simulation.

## Références

- [1] K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A. V Zotov, M. Katayama, *Surface science: an introduction*, Springer, (2003)440 pages.
- [2] A. Richardt et A.-M. Durand. « Les interactions ions énergétiques-solides ». PARIS : IN FINE, 1997. 383 pages. ISBN 2-84046-047-3.
- [3] W.P. Jean, Développement et caractérisation d'une nouvelle méthode de dépôt de films superficiels minces à activités tribologiques, Thèse de Doctorat de l'Université des antilles, France, (2017).
- [4] K. Sbiaai, Y. Boughaleb, J.-Y. Raty, A. Hajjaji, M. Mazroui, A. Kara, Numerical study of atomic diffusion processes of copper on silver (110) surface: Cu/Ag (110), *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 14 (2012) 1059–1065.
- [5] K. Sbiaai, Y. Boughaleb, M. Mazroui, A. Hajjaji, A. Kara, Energy barriers for diffusion on heterogeneous stepped metal surfaces: Ag/Cu (110), *Thin Solid Films.* 548 (2013) 331–335.
- [6] A. Hassani, A. Makan, K. Sbiaai, A. Tabyaoui, A. Hasnaoui, Incidence energy effect and impact assessment during homoepitaxial growth of nickel on (001),(111) and (110) surfaces, *Thin Solid Films.* 640 (2017) 123–133.
- [7] E. Elkoraychy, K. Sbiaai, M. Mazroui, Y. Boughaleb, R. Ferrando, Numerical study of hetero-adsorption and diffusion on (100) and (110) surfaces of Cu, Ag and Au, *Surf. Sci.* 635 (2015) 64–69.
- [8] M. Abel, Etude STM de Dépôts de Pd/M (110)(M= Ni, Cu, Au): Relation Entre La Structuration Superficielle et l'activité Catalytique, thèse de doctorat de l'Ecole centrale de Lyon, France (2001).
- [9] F.C. Frank, J.H. Van Der Merwe, One-dimensional dislocations. I. Static theory, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 198 (1949) 205–216.
- [10] M. Volmer, A. Weber, Germ-formation in oversaturated figures, *Z. Phys. Chem.* 119 (1926) 277–301.
- [11] I.N. Stranski, L. Krastanov, Theory of orientation separation of ionic crystals, *Ber. Akad. Wiss. Wien.* 146 (1938) 797-810.
- [12] Ajmi Ben Hadj Hamouda, Morphologie et stabilité des surfaces cristallines nanostructurées , dynamique des instabilités : Théorie et modélisation, Thèse de doctorat de l'Université Blaise Pascal. France (2007).
- [13] H. Röder, K. Bromann, H. Brune, K. Kern, Strain mediated two-dimensional growth kinetics in metal heteroepitaxy: Ag/Pt (111), *Surf. Sci.* 376 (1997) 13–31.
- [14] H. Brune, H. Röder, C. Boragno, K. Kern, Strain relief at hexagonal-close-packed interfaces, *Phys. Rev. B.* 49 (1994) 2997–3000.
- [15] V.A. Shchukin, D. Bimberg, Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces, *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999) 1125–1171.
- [16] H.H. Weiering, D.R. Heslinga, T. Hibma, Structure and growth of epitaxial Pb on Si (111), *Phys. Rev. B.* 45 (1992) 5991–6002.
- [17] J.A. Carlisle, T. Miller, T.-C. Chiang, Photoemission study of the growth, desorption, Schottky-barrier formation, and atomic structure of Pb on Si (111), *Phys. Rev. B.* 45 (1992) 3400–3409.
- [18] M. Saitoh, K. Oura, K. Asano, F. Shoji, T. Hanawa, Low energy ion scattering study of adsorption and desorption processes of Pb on Si (111) surfaces, *Surf. Sci.* 154 (1985) 394–416.

- 
- [19] G. Le Lay, J. Peretti, M. Hanbücken, W.S. Yang, Surface spectroscopy studies of Pb monolayers on Si (111), *Surf. Sci.* 204 (1988) 57–68.
- [20] M. Copel, M.C. Reuter, E. Kaxiras, R.M. Tromp, Surfactants in epitaxial growth, *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989) 632–635.
- [21] T. Schmidt, E. Bauer, Interfactant-mediated quasi-Frank–van der Merwe growth of Pb on Si (111), *Phys. Rev. B.* 62 (2000) 15815–15825.
- [22] H.A. Van der Vegt, H.M. Van Pinxteren, M. Lohmeier, E. Vlieg, J.M.C. Thornton, Surfactant-induced layer-by-layer growth of Ag on Ag (111), *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 3335–3338
- [23] C. Ratsch, J.A. Venables, Nucleation theory and the early stages of thin film growth, *J. Vac. Sci. Technol. A* 21 (2003) S96–S109.
- [24] L. Hou, B. Li, R. Wu, L. Cui, P. Ji, R. Long, J. Zhang, X. Li, A. Dong, B. Sun, Microstructure and mechanical properties at elevated temperature of Mg-Al-Ni alloys prepared through powder metallurgy, *J. Mater. Sci. Technol.* 33 (2017) 947–953.
- [25] H.L. Fraser, M.H. Loretto, R.E. Smallman, R.J. Wasilewski, Oxidation-induced defects in NiAl, *Philos. Mag. A J. Theor. Exp. Appl. Phys.* 28 (1973) 639–650.
- [26] Y. Zhang, J.A. Haynes, B.A. Pint, I.G. Wright, W.Y. Lee, Martensitic transformation in CVD NiAl and (Ni, Pt) Al bond coatings, *Surf. Coatings Technol.* 163 (2003) 19–24.
- [27] A. Lutze-Birk, H. Jacobi, Diffusion of <sup>114m</sup>In in NiAl, *Scr. Metall.* 9 (1975) 761–765.
- [28] S. Frank, S. V Divinski, U. Södervall, C. Herzig, Ni tracer diffusion in the B2-compound NiAl: influence of temperature and composition, *Acta Mater.* 49 (2001) 1399–1411.
- [29] G.F. Hancock, Diffusion of nickel in alloys based on the intermetallic compound Ni<sub>3</sub>Al ( $\gamma'$ ), *Phys. Status Solidi.* 7 (1971) 535–540

Chapitre II :

Méthodes des simulations à  
l'échelle atomique

## II.1. Introduction

Le développement rapide des systèmes informatiques parallèles a permis de recréer et de prédire des processus physiques sur ordinateur. Aujourd'hui, les simulations informatiques complètent et même remplacent parfois les expériences. En outre, les simulations permettent d'étudier des processus qui ne peuvent pas être analysés directement par des expériences. Cela accélère le développement de nouveaux produits en évitant les expériences physiques/chimiques coûteuses. De plus, la qualité des produits peut être améliorée par l'étude de phénomènes qui n'étaient pas accessibles auparavant. La simulation numérique joue donc un rôle décisif, notamment dans le développement de nouvelles substances dans les sciences des matériaux ainsi que dans la biotechnologie et la nanotechnologie.

Les différentes méthodes de simulation numérique servent à l'étude d'objets ou de systèmes d'origines, de tailles et de durées de vie différentes. Se fondant sur les critères de taille et de durée de vie des objets de la modélisation on classe les méthodes de simulations en plusieurs catégories. La figure (II.1) montre les différents groupes de méthodes de modélisation numérique utilisées en science des matériaux).

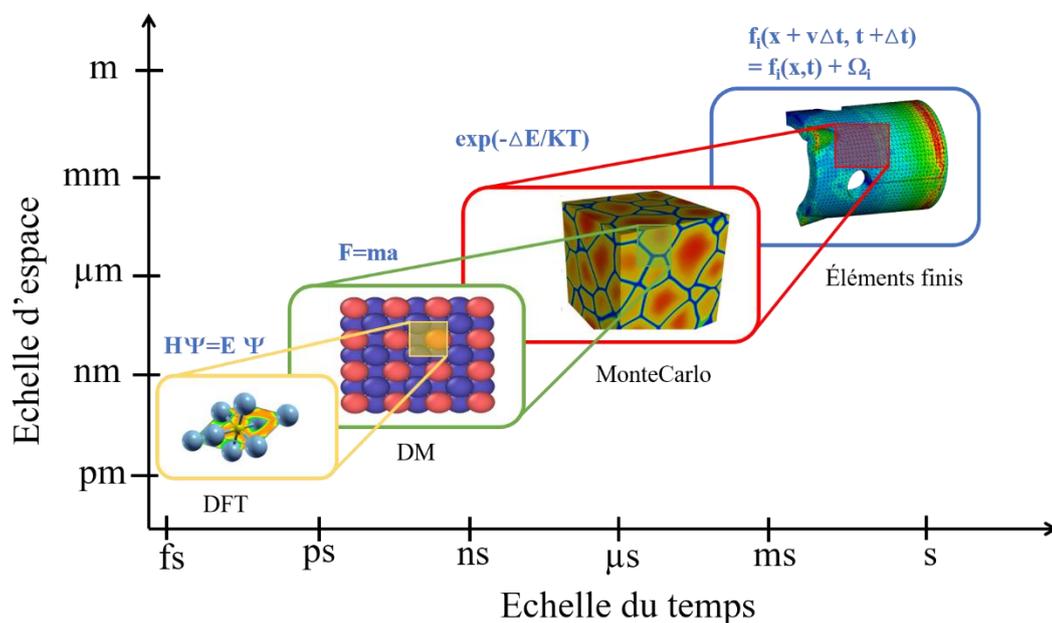


Figure II.1 : Méthodes de simulation numérique dans les échelles de temps et d'espace.

## II.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une technique fournissant une solution approximative aux problèmes d'électrons à plusieurs corps. Elle indique que les propriétés d'un système à plusieurs électrons peuvent être déterminées en exprimant l'énergie du système en

fonction de la densité d'électrons spatialement dépendante  $n(\mathbf{r})$ . La DFT est l'une des méthodes les plus populaires et les plus polyvalentes disponibles en science computationnelle de la matière condensée, car un bon accord avec les données expérimentales peut être obtenu à un coût de calcul relativement faible par rapport aux méthodes traditionnelles basées sur la fonction d'onde à plusieurs électrons.

### II.2.1. Fondements théoriques

L'hamiltonien d'un système de  $N$  électrons soumis à un potentiel externe  $V_{\text{ext}}$  dû à l'interaction avec les noyaux peut être écrit sous la forme suivante :

$$H = T + U. \quad (\text{II.1})$$

Avec  $T$  est la partie cinétique et  $U$  le potentiel interne (électronique).

La démarche de toute méthode de dynamique moléculaire est la mécanique quantique non relativiste, fondée sur l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_J\}, t)}{\partial t} = H\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_J\}, t). \quad (\text{II.2})$$

Avec  $\Phi$  désignant la fonction d'onde et  $H$  représentant l'hamiltonien non relativiste :

$$\begin{aligned} H &= -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}, \\ H &= -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + U_{n-e}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_J\}), \\ H &= -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + H_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_J\}). \end{aligned} \quad (\text{II.3})$$

Les vecteurs  $\{\vec{r}_i\}$  et  $\{\vec{R}_J\}$  désignent respectivement les positions électroniques et nucléaires. On peut dériver les équations de la dynamique moléculaire classique [1] à partir de l'équation de Schrödinger dépendante du temps (II.2). Dans cette finalité, les contributions électroniques et nucléaires de la fonction d'onde  $\Phi$  dépendent à la fois des coordonnées électroniques et nucléaires et doivent être séparées sous la forme du produit suivant :

$$\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_J\}, t) \simeq \psi(\{\vec{r}_i\}, t) \cdot \chi(\{\vec{R}_J\}, t) \cdot \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \tilde{E}_e(t') \right]. \quad (\text{II.4})$$

Les fonctions d'ondes électronique  $\Psi$  et nucléaire  $\chi$  sont chacune normées à chaque instant (t). Le facteur de phase  $E_e$  est introduit afin de simplifier par la suite les équations finales :

$$\tilde{E}_e = \int \psi^*(\{\vec{r}_i\}, t) \cdot \chi^*(\{\vec{R}_J\}, t) \cdot \hat{H}_e \psi(\{\vec{r}_i\}, t) \cdot \chi(\{\vec{R}_J\}, t) d\vec{r} \cdot d\vec{R}. \quad (\text{II.5})$$

Il faut bien noter que cette approximation diffère de l'approximation de Born-Oppenheimer quant à la séparation des variables lentes et rapides [2,3]. Cette séparation conduit, à l'aide de l'équation (II.2 et II.4), aux relations suivantes :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \psi + \left\{ \int d\vec{R} \chi^*(\{\vec{R}_I\}; t) U_{n-e}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \chi(\{\vec{R}_I\}; t) \right\} \psi,$$

$$i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \chi + \left\{ \int d\vec{r} \psi^*(\{\vec{r}_i\}; t) \hat{H}_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \chi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \psi(\{\vec{r}_i\}; t) \right\} \chi. \quad (\text{II.6})$$

Le couplage de ces équations est la base de la méthode du champ auto-cohérent dépendant du temps (TDSCF) introduit par Dirac dès 1930 [4,5]. Dans ce défi les électrons et les noyaux évoluent dans un potentiel dépendant du temps (l'interaction électrons-noyaux et réciproquement). Ces potentiels sont évalués à l'aide des valeurs moyennes quantiques de l'autre classe de degré de liberté, i.e. le potentiel ressenti par les noyaux est le champ moyen créé par les électrons et celui ressenti par les électrons est le champ moyen créé par les noyaux. L'équation (II.5) conduit ainsi à une description en champ moyen des dynamiques quantiques couplées des électrons et des noyaux.

Le développement des équations de la dynamique moléculaire classique consiste à considérer les noyaux comme des particules ponctuelles. La fonction d'onde nucléaire correspondant à l'approche TDSCF peut être exprimée en fonction d'un facteur d'amplitude et d'un facteur de phase à partir de plusieurs approximations selon les besoins des propriétés visées et chaque approximation ayant des avantages et des inconvénients. dans ce cadre la dynamique des électrons n'est pas tient en compte dans l'approche de Born-Oppenheimer, ceci signifie que le problème de la structure électronique doit être résolue de façon auto-cohérente à chaque pas de la dynamique moléculaire (solution stationnaire) ce n'est pas le cas pour l'approche de type Ehrenfest car il est possible de propager la fonction d'onde en appliquant l'hamiltonien dépendant du temps à la fonction d'onde par l'application de l'équation dépendante du temps à la fonction d'onde initiale. Cependant l'approche de Car-Parrinello consiste à investir la séparation entre les échelles du mouvement lent des noyaux et celui plus rapide des électrons.

### *II.2.1.1. Approche d'Ehrenfest*

Dans l'approche d'Ehrenfest les couplages cités auparavant peuvent alors être résolus simultanément. Ce type d'approche ne nécessite donc pas la détermination préalable de l'hyper-surface d'énergie potentielle, celle-ci peut être résolue à l'aide de l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Pour cette approche d'Ehrenfest, si la fonction d'onde initiale minimise l'énergie, alors au cours de la simulation, la fonction d'onde propagée minimise naturellement l'énergie électronique.

### *II.2.1.2. Approche de Born-Oppenheimer*

Pour l'approche de Born-Oppenheimer une alternative à la précédente approche permettant d'inclure la description quantique des électrons dans les simulations de dynamique moléculaire consiste à résoudre, de façon statique, le problème de la structure électronique à chaque pas de la simulation pour une permutation de coordonnées nucléaires fixées à leurs positions instantanées. Ainsi, le problème de la structure électronique revient à résoudre un problème quantique indépendant du temps. Les positions nucléaires évoluent ainsi selon la dynamique moléculaire classique et la structure électronique est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps. La dépendance temporelle de la structure électronique devient alors une conséquence des mouvements nucléaires et n'est plus intrinsèque comme dans le cas de la dynamique d'Ehrenfest. Les premières applications de la dynamique moléculaire Born-Oppenheimer ont été effectuées dans le cadre d'une description semi-empirique du problème de la structure électronique [6,7].

### *II.2.1.3. Approche de Car et Parrinello*

L'approche proposée par Car et Parrinello [8] en 1985 a certainement favorisé l'utilisation de la dynamique moléculaire *ab-initio* en chimie quantique. Cette approche est servie pour réduire, de façon significative le coût computationnel des approches de la dynamique moléculaire. Elle peut être considérée comme combinaison entre les avantages des dynamiques de type Ehrenfest et Born-Oppenheimer.

L'idée de base de l'approche Car-Parrinello consiste à exploiter la séparation entre les échelles de temps du mouvement rapide des électrons et celui des noyaux qui est plus lent. Cette différence d'échelle de temps est alors vue comme une différence d'échelle d'énergie d'un point de vue de la mécanique classique. Ainsi, le problème mixte classique/quantique devient un problème purement classique avec deux échelles d'énergie bien séparées. Cependant d'un point de vue dynamique, le système électronique ne dépend plus explicitement du temps de la même manière.

## **II.2.2. Modèles énergétiques**

Toute modélisation en science de matériaux a besoin d'un modèle énergétique permettant de décrire l'interaction entre les atomes. Cette interaction est donnée selon la souplesse d'une forme analytique donnée par un potentiel interatomique ou bien par la résolution numérique de l'équation de Schrödinger pour déterminer l'énergie à partir des électrons. La modélisation consiste à déterminer une forme analytique et des paramètres pertinents pour modéliser les interactions de chaque site avec ses voisins, et donc à calculer l'énergie par site. On peut distinguer deux types

d'approches, l'une considère un réseau rigide et l'autre considère les relations atomiques du réseau c-à-d les déplacements des atomes par rapport au cristal initial.

### II.2.3. Potentiel des liaisons fortes : approximation au second moment

Dans cette approche le potentiel montre une dépendance en racine carrée du nombre de coordination de chaque atome pour le terme attractif qui accorde son caractère à N-corps. L'énergie au site  $i$  se compose d'un terme attractif de bande et d'un terme répulsif de pair de type Born-Mayer par l'expression suivant :

$$E_i^\alpha = - \sqrt{\sum_{j; r_{ij} < r_{\alpha\beta}^{cut}} \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}(\frac{r_{ij}}{r_{\alpha\beta}} - 1)}} + \sum_{j; r_{ij} < r_{\alpha\beta}^{cut}} A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}(\frac{r_{ij}}{r_{\alpha\beta}} - 1)} \quad (II.7)$$

Où  $r_{ij}$  désigne la distance entre le site  $i$  et  $j$ . Le nombre de voisins  $j$  du site  $i$  dépend du rayon de coupure  $r_{\alpha\beta}^{cut}$ .  $r_{\alpha\beta}^{cut}$  est la distance des premières voisins dans le volume.  $A_{\alpha\beta}$ ,  $\xi_{\alpha\beta}$ ,  $p_{\alpha\beta}$  et  $q_{\alpha\beta}$  sont les paramètres ajustés sur l'énergie de cohésion des éléments et leurs caractères (paramètre de maille, constantes élastiques ...).

L'avantage du modèle en liaisons fortes apparaît dans la structure électronique approximée au second moment de la densité des états. Alors une telle approximation ne donne pas en toute justification une description de l'ordre chimique. Le problème de l'ordre chimique a été attaqué selon deux types d'approches ; soit à l'aide d'un modèle de type réseau rigide pour résoudre la configuration électronique de ses composants [9], ou soit directement par extension des potentiels semi-empiriques dérivés pour les métaux purs à leurs alliages [10,11]

#### II.2.3.1. Potentiel de Lennard-Jones

Il a été proposé en 1924 par John Lennard-Jones [12]. C'est l'un des potentiels les plus célèbres pour les systèmes avec interaction de Van der Waals, il est connu sous le nom de potentiel de Lennard-Jones (ou potentiel  $12 - 6$ ), qui est un potentiel de pair pour deux corps. Le potentiel de Lennard-Jones (LJ) est donné par l'expression :

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (II.8)$$

Où  $\epsilon$  est la profondeur du potentiel,  $\sigma$  est la distance d'approche minimale (finie) à laquelle le potentiel interparticulaire est nul et  $r$  est la distance entre les particules. Les deux paramètres sont choisis pour s'adapter aux propriétés physiques du matériau. Ce potentiel a un terme attractif au plus larges distances  $r$ , il atteint un minimum autour de  $1.122\sigma$  (c'est  $r_0$ , la distance d'équilibre) il est fortement répulsif à courtes distances et en forte augmentation lorsque  $r$  diminue encore. Le

terme  $\frac{1}{r^{12}}$ , dominant à courtes distances, sert à modéliser la répulsion entre les atomes lorsqu'ils sont très proches les uns des autres.

Le terme  $\frac{1}{r^6}$ , dominant à grandes distances, constitue la partie attractive. C'est le terme qui donne la cohésion au système. Ce comportement attractif provient des forces de dispersion de Van der Waals. Ceci est dû à une interaction dipôle-dipôle (interaction de pair). Ce sont des interactions plutôt faibles, qui dominent le caractère de liaison des systèmes à cœur fermé. Les potentiels à plusieurs corps, comme le potentiel de Tersoff [13], les différentes versions de la méthode de l'atome entouré (EAM) et beaucoup d'autres sont capables de reproduire les propriétés de masse et de surface des systèmes métalliques et à semi-conducteurs à un coût de calcul supérieur à celui de la méthode qui utilise le potentiel LJ [14–16]

### II.2.3.2. Potentiel de l'atome entourée 'Embedded Atom Method (EAM)'

La méthode EAM (Embedded Atom Method) fournit des potentiels d'interaction efficaces, capables de décrire les propriétés générales des systèmes métalliques, en particulier pour les structures denses (close-packed) telles que les cristaux c.f.c. Ce modèle, introduit par Daw et Baskes [17], est basé sur l'ajout d'un terme d'énergie d'immersion électronique à la contribution de l'interaction de pair. Le terme d'immersion est défini comme une fonction d'une superposition linéaire des contributions de la densité électronique moyenne sphérique, une méthode qui est satisfaisante dans un grand nombre de cas et qui produit des résultats comparables à des approches plus sophistiquées [18]. Dans l'approche EAM, l'énergie totale d'un système est définie comme suite :

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{ij=1}^N \varphi(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N F(\bar{\rho}_i) \quad (\text{II.9})$$

Avec  $N$  est le nombre d'atomes,  $\varphi(r_{ij})$  l'interaction des paires entre deux atomes,  $i$  et  $j$  séparés par une distance  $r_{ij}$ .  $F$  est l'énergie d'immersion du  $i^{\text{ème}}$  atome et  $\bar{\rho}_i$  la densité d'électrons induite sur celui-ci par tous les atomes environnants :

$$\bar{\rho}_i = \sum_{i \neq j} \rho(r_{ij}) \quad (\text{II.10})$$

Pour les densités atomiques  $\rho(r_{ij})$  supposées être une combinaison linéaire de fonctions exponentielles des distances interatomiques. La densité de charge électronique obtenue est souvent en accord avec les résultats de la DFT, comme indiqué dans la référence [18] pour un système Cu.

Pour les interactions interatomiques il n'est pas nécessaire de calculer la totalité des forces exercées par les particules  $j$  sur une particule  $i$ . En effet, si la distance  $r_{ij}$  est de l'ordre de plusieurs

diamètres particulières, on pourra négliger ces contributions. Par conséquent les interactions interatomiques sont tronquées pour des distances supérieures à un certain rayon de coupure  $r_c$ . Différents rayons de coupure peuvent être utilisés pour l'interaction des paires et la densité électronique. Avec ce rayon, l'EAM est un potentiel à plusieurs corps. Aucune contribution angulaire à l'énergie n'est incluse, car la liaison métallique n'est généralement pas directionnelle.

Le modèle des atomes intégrés modifiés (Modified Embedded Atoms Model) [19] prend en compte les interactions angulaires en utilisant un terme à trois corps. Comme ce phénomène est généralement négligeable dans les métaux en masse, une EAM sophistiquée est généralement plus robuste qu'un potentiel MEAM. Les paramètres des potentiels EAM ne peuvent être ajustés que pour un nombre limité d'espèces atomiques en interaction simultanée. Alors que les densités atomiques et les fonctions d'encastrement peuvent être ajustées séparément pour chaque espèce atomique, les interactions de paires contiennent les fonctions croisées  $\Phi_{XY}$ . Les paramètres pour ce terme peuvent être ajustés afin de reproduire par exemple les distances d'équilibre entre les atomes de différentes espèces atomiques dans une certaine phase.

### II.3. Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire (MD) est un outil permettant de simuler l'évolution temporelle d'un ensemble d'atomes en utilisant les équations du mouvement. Les atomes sont modélisés comme des billes rigides localisées dans des positions bien déterminées, mis à jour en fonction des forces calculées comme le gradient du potentiel interatomique.

#### II.3.1. Équation du mouvement

Considérons un système isolé de  $N$  atomes avec des masses  $m_i$  interagissant à travers un potentiel  $U(\mathbf{r})$ , leur dynamique peut ainsi être simulée en résolvant numériquement l'équation du mouvement de Newton :

$$F_i = -\frac{\partial U}{\partial r_i} = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (\text{II.11})$$

Avec

$$a_i = \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{dV_i}{dt}$$

Ici  $U$  est l'énergie potentielle du système au temps  $t$ .  $F_i$  est la force appliquée sur l'atome  $i$ .  $m_i$  et  $r_i$  sont la masse et la coordonnée de l'atome  $i$ .  $a_i$  et  $v_i$  sont respectivement l'accélération et la vitesse de l'atome  $i$ .

### II.3.2. Algorithmes d'intégration numérique

Pour décrire le mouvement atomique, plusieurs méthodes de différences finies ont été développées pour l'intégration numérique de l'équation de mouvement de Newton. En mathématiques, les méthodes aux différences finies sont des méthodes numériques pour approximer les solutions aux équations différentielles en approximant les dérivées avec des équations aux différences finies. Les méthodes d'intégration les plus populaires dans les simulations MD sont l'algorithme de Verlet [20] et ses variantes explicites à la vitesse, leap-frog [21] et algorithme de verlet-vitesse [22,23].

#### II.3.2.1. Algorithme de verlet

Il donne la position  $r(t)$  à l'instant  $t$ , la position après un court instant ( $\Delta t$ ) est représentée par l'expansion de Taylor.

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \frac{dr_i(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 r_i(t)}{dt^3} \Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (\text{II.12})$$

De la même manière

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - \frac{dr_i(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} \Delta t^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3 r_i(t)}{dt^3} \Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (\text{II.13})$$

En additionnant ces deux équations nous obtenons :

$$\begin{aligned} r_i(t + \Delta t) &= 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} \Delta t^2 + O(\Delta t^4) \\ &= 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + a_i(t) \Delta t^2 + O(\Delta t^4) \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

En raison de sa simplicité et de son besoin modéré en mémoire, l'algorithme de Verlet a été largement utilisé. L'algorithme est exactement réversible dans le temps. Comme on le voit dans les expansions de Taylor, l'erreur dans les positions atomiques est de l'ordre de  $O(\Delta t^4)$ . De plus, les nouvelles positions sont obtenues en ajoutant un petit nombre  $a_i(t) \Delta t^2$  à une différence entre deux grands nombres ( $2r_i(t) - r_i(t - \Delta t)$ ). Cela peut conduire à des erreurs de troncature dues à la précision limitée. L'algorithme de Verlet présente un autre inconvénient, c'est que les vitesses n'apparaissent pas explicitement, ce qui est un problème en relation avec la génération d'ensembles à température constante. Les vitesses peuvent être obtenues par la formule suivante avec une erreur de l'ordre de  $O(\Delta t^2)$ .

$$v_i(t) = \frac{r_i(t+\Delta t) - r_i(t-\Delta t)}{2\Delta t} \quad (\text{II.15})$$

La figure ci-dessous représente les différentes étapes d'algorithme de verlet.

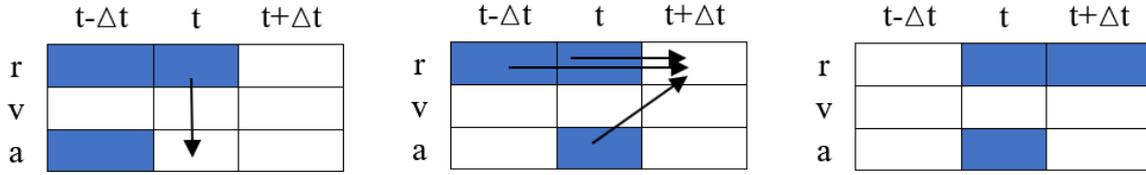


Figure II.2 : Algorithme de verlet classique.

### II.3.2.2. Algorithme de verlet leap-frog

L'algorithme de leap-frog (saute-mouton) a été amélioré par rapport à l'algorithme de Verlet en ce qui concerne l'aspect numérique et la vitesse explicite. Les équations pour la propagation des atomes dans l'algorithme du leap-frog sont données par :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t + \frac{\Delta t}{2})\Delta t \quad (\text{II.16})$$

$$v_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = v_i(t - \frac{\Delta t}{2}) + a_i(t)\Delta t \quad (\text{II.17})$$

Un inconvénient est que les mises à jour des positions et des vitesses sont déphasées d'un demi-pas de temps. Par conséquent, la contribution exacte de l'énergie cinétique à l'énergie totale ne peut pas être calculée en même temps que les positions. Les vitesses au temps  $t$  peuvent être calculées à partir de :

$$v_i(t) = \frac{1}{2} \left( v_i(t + \frac{\Delta t}{2}) + v_i(t - \frac{\Delta t}{2}) \right) \quad (\text{II.18})$$

La figure (II.3) schématise le processus d'algorithme du verlet leap-frog.

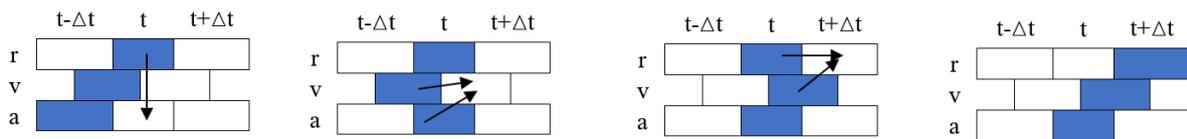


Figure II.3: Algorithme de verlet leap-frog.

### II.3.2.3. Algorithme de verlet-vitesse

L'inconvénient de l'algorithme leap-frog est corrigé dans l'algorithme Verlet-vitesse, où la position et la vitesse sont mises à jour par :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}a_i(t)\Delta t^2 \quad (\text{II.19})$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{1}{2}(a_i(t) + a_i(t + \Delta t))\Delta t \quad (\text{II.20})$$

La figure (II.4) représente une description schématique d'algorithme de verlet-vitesse.

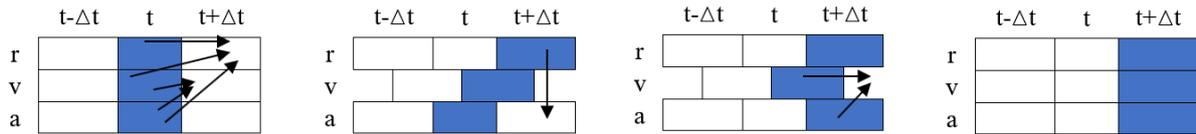


Figure II.4 : Algorithme de verlet-vitesse.

### II.3.3. Conditions aux limites périodiques

Les simulations MD sont réalisées sur un nombre limité de particules pour un coût de calcul raisonnable. Dans les simulations MD modernes, le nombre de particules dans le système simulé peut atteindre des millions à des milliards, cependant, il est encore bien petit par rapport à celui d'un morceau de matière macroscopique. De plus, le rapport entre le nombre de particules de surface et le nombre total de particules serait beaucoup plus grand qu'en réalité, ce qui entraînerait des problèmes de surface dans un modèle MD.

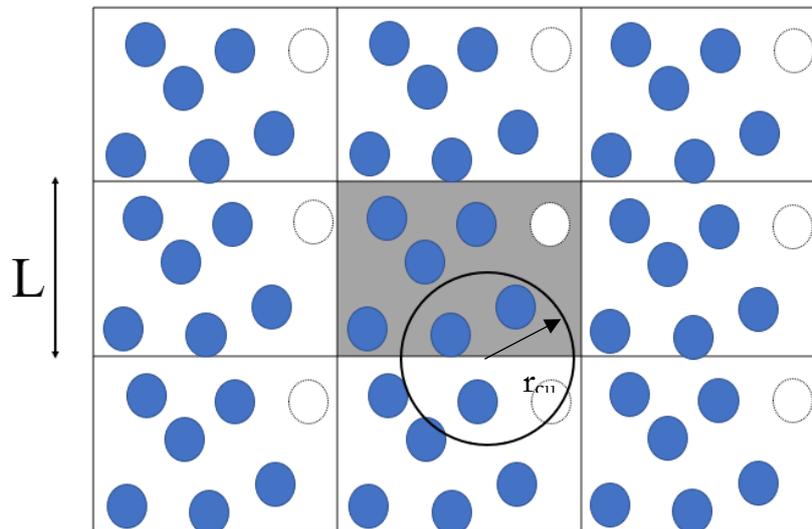


Figure II.5 : Représentation bidimensionnelle des conditions aux limites périodiques.

Pour résoudre ce problème, les conditions aux limites périodiques (CBP) sont communément appliquées dans les simulations MD, où la boîte centrale simulée est entourée par les images périodiques de celle-ci. La disposition et le mouvement des particules dans les images périodiques sont exactement les mêmes que dans la boîte centrale simulée, ce qui signifie que les particules qui sortent de la boîte d'un côté rentreraient instantanément dans la boîte du côté opposé. Cela permet également de garantir un nombre constant de particules dans le système simulé. Cependant, il faut faire preuve de prudence pour minimiser les effets causés par la périodicité artificielle si l'on souhaite simuler des systèmes non périodiques, comme des liquides ou des solutions [24,25].

Chaque atome de la boîte de simulation centrale interagit avec tous les autres du réseau périodique. Cependant, afin de ne pas durer inutilement les calculs, les interactions entre atomes sont déterminées selon la convention d'image minimum ou, la convention de troncature sphérique. Elle consiste à centrer une sphère d'interaction de rayon  $r_c$  (rayon de coupure « cut-off»), comme le montre la figure (II.5), et à ne prendre en compte que les interactions des atomes se trouvant à l'intérieur de cette sphère ( $r_c < L/2$ ),  $L$  est la dimension de la boîte de simulation. Si  $r > L/2$ , les interactions sont pratiquement nulles. Cette convention nous permet de minimiser le nombre d'atomes pris en considération. Il s'agit d'un facteur non négligeable fournissant la rapidité des calculs.

### II.3.4. Ensembles de dynamique moléculaire

Un ensemble est une collection de tous les systèmes possibles qui ont des états moléculaires différents mais qui ont un état macroscopique ou thermodynamique identique. Il existe différents ensembles aux caractéristiques différentes. Dans cette partie de notre thèse nous citons les ensembles les plus courants :

#### II.3.4.1. Ensemble *NPT*

Dans cet ensemble isobare-isotherme on considère que les paramètres nombre de particules  $N$ , pression  $P$  et température  $T$  sont constants. Alors le volume devient la variable conjuguée de la pression c.-à-d. la pression est maintenue constante en changement le volume qui va équilibrer la pression.

#### II.3.4.2. Ensemble *NVE*

Il s'agit d'un état thermodynamique caractérisé par un nombre fixe d'atomes  $N$ , un volume fixe  $V$ , et une énergie fixe  $E$ . Thermodynamiquement, un ensemble microcanonique correspond à un système isolé à énergie constante. En conséquence, l'énergie totale dans le système ne fluctue pas et le système ne peut accéder qu'à ceux de ses états moléculaires qui correspondent à cette valeur de  $E$ . Le nombre total d'états microscopiques correspondant à cette valeur de l'énergie du système est appelé la dégénérescence du système et est désigné par :

$$\Omega = \Omega(E, N, V) \quad (\text{II.21})$$

Un système réel n'est généralement pas isolé et se trouve généralement à une température finie déterminée par son environnement. En général, la température d'un système peut être calculée par l'équation :

$$\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} = \frac{3}{2} N K_B T \quad (\text{II.22})$$

Où  $T$  est la température,  $N$  est le nombre de particules et  $K_B$  est la constante de Boltzmann. Chaque valeur de l'énergie  $E$  dans l'ensemble microcanonique correspond à une température différente et donc pour calculer la dynamique du système à une température donnée, l'énergie doit être réglée correctement. Pour régler la température convenablement, nous devons prendre en compte l'interaction d'un système avec le monde extérieur à une température  $T$ .

### II.3.4.3. Ensemble $NVT$

En dynamique moléculaire, nous rencontrons souvent des limitations et des incohérences qui découlent de l'utilisation de l'ensemble micro-canonique correspondant à des simulations à énergie constante. En particulier, des expériences de laboratoire ordinaires sont effectuées à température et pression constantes, mais de nombreuses simulations de dynamique moléculaire sont effectuées à énergie et volume constants. Cependant, la température  $T$  peut être liée à la moyenne de l'énergie cinétique par l'équation (II.22).

Les simulations à température constante sont essentielles pour étudier le comportement des systèmes à différentes températures. Un certain nombre d'approches ont été suggérées pour effectuer une DM à température constante. Comme la température d'un système est liée à l'énergie cinétique moyenne des particules, en ajustant les vitesses, elle peut être contrôlée. À chaque pas de temps, les vitesses sont mises à l'échelle de  $\vartheta' = \gamma \cdot \vartheta$ . Un tel thermostat est le thermostat Berendsen [26]. Ici, le paramètre de mise à l'échelle de la vitesse est donné par :

$$\chi = \left[ 1 + \frac{\delta t}{\tau} \left( \frac{T}{T_0} - 1 \right) \right] \quad (\text{II.23})$$

Où  $\delta t$  est le pas du temps,  $T$  est la température courante,  $T_0$  est la température souhaitée et  $\tau$  est une constante de temps. Une autre méthode, similaire au redimensionnement de la vitesse, consiste à contraindre les vitesses par une méthode de contrainte gaussienne [27,28]. Alternativement, la température peut être maintenue constante par un bain de chaleur. Dans cette méthode, la vitesse d'une particule sélectionnée aléatoirement est remplacée par celle choisie dans la distribution de Maxwell - Boltzmann. Cela équivaut à une collision avec une particule dans un bain de chaleur similaire au thermostat de Langevin. Dans ce cas, l'interaction entre le système simulé et le bain de chaleur est modélisée par un échange d'énergie entre eux. Dans la formulation de cette méthode due à Nosé [29], celle-ci a été gérée par un Hamiltonien étendu, avec un degré de liberté supplémentaire  $\xi$  qui agit comme un paramètre d'échelle de temps. Cela a été reformulé sans le degré de liberté supplémentaire [30]. L'équation de mouvement de ce thermostat est :

$$\xi = \frac{gK_B T_0}{Q} \left[ \frac{T}{T_0} - 1 \right] \quad (\text{II.24})$$

Où  $\xi$  est un coefficient de frottement,  $g$  est le nombre de degrés de liberté et  $Q$  est le coefficient d'inertie thermique, décrivant le taux d'échange d'énergie entre le système et le bain de chaleur.

#### **II.3.4.4. Ensemble $\mu VT$**

Dans l'ensemble grand-canonique, les variables de contrôle sont le potentiel chimique, le volume  $V$  et la température  $T$ . Le nombre total de particules  $N$  peut donc fluctuer. Il est donc lié à l'ensemble canonique par une transformation de Legendre par rapport au nombre de particules  $N$ .

Le dynamique moléculaire standard utilisant l'algorithme de Verlet préserve l'énergie totale du système, générant ainsi un ensemble microcanonique NVE. Il est parfois préférable d'effectuer des simulations au sein d'autres ensembles, par exemple pour une meilleure adéquation avec les conditions expérimentales. Il est particulièrement utile de générer l'ensemble canonique NVT ou un ensemble isobarique-isotherme NPT, où la température de simulation est préservée.

#### **II.3.5. Contrôle de la température et de pression**

La température du système  $T$  est liée à l'énergie cinétique  $K$  par :

$$K = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} |v_i|^2 = \frac{N_d K_B T}{2} \quad (\text{II.25})$$

Avec  $N_d$  est le nombre total de degrés de liberté dans le système,  $v_i$  la vitesse de la particule  $i$ , et  $K_B$  la constante de Boltzmann. La température du système  $T$  peut donc être ajustée par la régulation de la vitesse des particules. Ceci est réalisé soit par la méthode de couplage faible de Berendsen [26], la méthode du système étendu de Nosé-Hoover [29,30], ou la méthode de recalibrage de la vitesse [31].

##### **II.3.5.1. Couplage de température de Berendsen**

La méthode de couplage de Berendsen a été développée en 1984 par Berendsen. Le système est couplé avec un bain de chaleur externe avec une température de référence  $T_0$ . Le changement de température est proportionnel à la différence de température entre le bain thermique et le système, avec une force de couplage déterminée par le paramètre de couplage  $\tau$ , défini par :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau} \quad (\text{II.26})$$

Le flux de chaleur dans ou hors du système est obtenu en recalibrant la vitesse à chaque pas de temps avec le facteur de recalibrage  $\lambda$  :

$$\lambda = \sqrt{1 - \frac{\Delta t}{\tau} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right)} \quad (\text{II.27})$$

La méthode de couplage de Berendsen est simple à mettre en œuvre et efficace pour relaxer le système à la température désirée à partir des conditions loin de l'équilibre. Cependant, il ne produit pas un ensemble canonique correct en raison de la négligence de la contribution stochastique aux fluctuations de température à l'échelle microscopique. La méthode de couplage de Berendsen est généralement utilisée avant l'exécution.

### II.3.5.2. Couplage de la température de Nosé-Hoover

Le thermostat de Berendsen est extrêmement efficace pour relaxer un système à la température désirée, mais il peut être plus important de trouver un ensemble canonique correct une fois que le système a atteint l'équilibre, ce qui peut être obtenu par la méthode Nosé-Hoover. Dans la méthode Nosé-Hoover, un degré de liberté supplémentaire  $S$  est introduit avec le moment conjugué  $P_\xi$  et le paramètre de masse effectif  $Q$ . Le système hamiltonien est modifié par un terme de friction dans l'équation du mouvement, comme indiqué ci-après [26] :

$$\frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{F_i}{m_i} - \xi \frac{dr_i}{dt} \quad (\text{II.28})$$

Avec  $\xi = P_\xi/Q$ . L'équation de mouvement pour le paramètre de friction  $\xi$  est :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{Q} [\sum_i m_i v_i^2 - 3NK_B T_0] \quad (\text{II.29})$$

### II.3.5.3. Couplage de pression Berendsen

Le contrôle de la pression s'effectue de manière analogue à celui de la température. Dans ce cas, la correction est appliquée au volume global et donc à la position des atomes. On modifie l'équation de mouvement des atomes afin d'obtenir une relaxation du premier ordre de la pression  $P$  par rapport à la pression de référence  $P_0$  :

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_P} [P_0 - P(t)] \quad (\text{II.30})$$

Où  $\tau_P$  est le temps de relaxation de la pression.

La pression est modifiée par un ajustement du volume de la boîte. Cette variation est reliée à la compressibilité isotherme  $\chi$ . Le couplage s'effectue donc par ajustement de la valeur des coordonnées atomiques et de la taille de la boîte de simulation grâce à un facteur d'homothétie  $\mu$  (pour la taille de boîte) et  $\mu^{1/3}$  (pour les coordonnées) :

$$\mu(t) = \left[ 1 - \frac{\Delta t}{\tau_P} (P_0 - P(t)) \right], \quad (\text{II.31})$$

Avec  $\tau'_P = \tau_P/\chi$ . Le temps de relaxation  $\tau_P$  étant un paramètre adaptable, il n'est pas nécessaire de connaître la valeur de  $\chi$  avec précision (dans le cas d'un liquide peu compressible, comme l'eau,  $\chi=4,591.10^{-4}\text{MPa}^{-1}$ ).

#### II.4. Méthode de simulations Monté Carlo

Les simulations de type Monté Carlo (MC) sont des méthodes stochastiques largement utilisées dans diverse domaines comme des problèmes de la physique statistique, de la physique de la matière condensée, de la science des matériaux, des sciences des surfaces, d'économie, de la biophysique, de la chimie physique et de nombreux autres domaines. D'après la littérature, deux types de MC sont souvent utilisées : les simulations MC à l'équilibre fondées sur l'algorithme de Métropolis et les simulations cinétique basées sur un algorithme de type "N-fold way algorithm" ou "temps de résidence" (BKL). Le premier type MC permettent de calculer des moyennes sur des grandeurs physiques pour un système à l'équilibre dans un ensemble statistique donné discuté au ci-dessus. Le deuxième kMC est une procédure pour résoudre des équations cinétiques dans le but de reproduire des processus des phénomènes dynamiques de relaxation hors équilibre [32].

Les deux approches citées auparavant consistent à considérer au temps  $t$  un ensemble thermodynamique de configurations  $C$  avec une distribution de probabilité  $P(C,t)$  telle que la moyenne d'une quantité déterministe comme l'énergie  $E$  est donnée par la formule suivante :

$$\langle E \rangle = \sum_{C,t} E(C,t)P(C,t) \quad (\text{II.30})$$

Une séquence des configurations  $C_k$  avec  $k= 1, \dots, N$  est générée de manière à construire une chaîne de Markov. L'évolution statistique du système vérifie l'équation maitresse en fonction de la matrice de probabilités de transition  $W(C \rightarrow C')$  entre les configurations  $C$  et  $C'$  par l'expression [33,34] :

$$\frac{\partial P(C,t)}{\partial t} = -\sum_{C'} W(C \rightarrow C')P(C,t) + \sum_{C'} W(C' \rightarrow C)P(C',t) \quad (\text{II.31})$$

Pour que cette équation soit satisfaite, une condition de bilan détaillé est nécessaire.

$$W(C \rightarrow C')P(C,t) = W(C' \rightarrow C)P(C',t) \quad (\text{II.32})$$

Selon le type de simulations MC ou kMC on peut définir deux types de matrices de probabilités de transition.

### II.4.1. Monte Carlo Métropolis (MC)

L'algorithme de Métropolis a été introduite en physique de la matière condensée par Métropolis en 1953 [35]. Cet algorithme définit la matrice de probabilités de transition par l'expression suivant :

$$W(C \rightarrow C') = \min \left\{ 1, \frac{P(C')}{P(C)} \right\} = \min \left\{ 1, e^{-\frac{E_{C'} - E_C}{k_B T}} \right\} \quad (\text{II.33})$$

$P(C)$  représente la distribution canonique de Boltzmann, indépendante du temps est définie par

$$P(C) \propto e^{-\frac{E_C}{k_B T}} \quad (\text{II.34})$$

La nouvelle configuration « C' » est accepté à condition que cette probabilité égale à 1 si son énergie  $E_{C'}$  est inférieure à l'énergie de la configuration initiale  $E_C$  ( $\Delta E = E_{C'} - E_C < 0$ ). Dans la situation contraire, cette configuration n'est acceptée qu'avec une probabilité égale à  $e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$ . En pratique on tire un nombre aléatoire entre 0 et 1 et si ce nombre est inférieur à  $e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$  alors on accepte la nouvelle configuration, sinon elle est rejetée.

### II.4.2. Monte Carlo cinétique (KMC)

Par rapport à l'algorithme de Métropolis où tous les évènements sont testés de manière équiprobable et acceptés selon une distribution de Boltzmann ceci revient à tester les évènements rares de la même façon que les autres et rendre le calcul très lent. L'algorithme formulé par Bortz et al. [34] se base sur les évènements réels du système qui sert à avancer d'une configuration à une autre. A un instant  $t$  donné la configuration  $C$  est susceptible de réaliser un évènement parmi  $P$  évènements élémentaires avec un taux  $r_p$  tel que  $R(C) = \sum_{p=1}^N r_p$  cette somme représente le taux total d'évènements pour la configuration  $C$ . la probabilité de transition d'une configuration à une autre est décrite par :

$$W(C \rightarrow C') = \sum_{p=1}^P R_p V^p(C \rightarrow C') \quad (\text{II.35})$$

Avec  $V^p(C \rightarrow C')$  est une nouvelle matrice stochastique de transition pour spécifier si le passage de la configuration  $C$  à  $C'$  par le processus  $p$  est possible comme l'adsorption/désorption.

Les processus atomiques sont pris en compte de manière effective dans les énergies d'activation qui constituent les paramètres énergétiques du modèle. Pour un processus  $p$  donné le taux  $r_p$  s'écrit par la formule suivante :

$$r_p = r_0 \exp\left(-\frac{E_p}{K_B T}\right) \quad (\text{II.36})$$

Où  $r_0$  est le pré – facteur pour le processus p et  $E_p$  son énergie d'activation.

Les étapes de l'algorithme BKL sont les suivantes :

- a) Tirage d'un nombre aléatoire  $r$  entre 0 et 1.
- b) Sélection d'un évènement  $s$  selon le critère suivant :  $\sum_{p=1}^s r_p \geq r$
- c) Réalisation de l'évènement  $s$  conduisant à la nouvelle configuration  $C'$
- d) Réactualisation de l'ensemble des  $r_p$ .

## II.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donné un aperçu sur les méthodes numériques largement utilisées dans la croissance des couches minces, ainsi que les modèles énergétiques adopté pour modéliser les interactions atomiques. Dans cette revue nous avons montré les avantages et limites pour chaque méthode. Le choix de telles méthodes est basé sur les critères espace-temps. Dans le cas où on veut analyser l'évolution d'un grand système s'étalant sur un grand intervalle du temps, la méthode la plus adéquate est la méthode Monte Carlo cinétique. Mais, si on désire effectuer une étude détaillée en utilisant les potentiels empiriques, la méthode convenable est la méthode de la dynamique moléculaire comme le cas du présent travail.

## Références

- [1] D. Frenkel, B. Smit, Understanding molecular simulation: From algorithms to applications, *Comput. Sci. Ser.* 1 (2002) 1–638.
- [2] A.C. Wahl, G. Das, The Method of Optimized Valence Configurations: A Reasonable Application of the Multiconfiguration Self-Consistent-Field Technique to the Quantitative Description of Chemical Bonding, in: *Adv. Quantum Chem.*, Elsevier, 1970: pp. 261–296.
- [3] W. Kutzelnigg, The adiabatic approximation I. The physical background of the Born-Handy ansatz, *Mol. Phys.* 90 (1997) 909–916.
- [4] E. Deumens, A. Diz, R. Longo, Y. Öhrn, Time-dependent theoretical treatments of the dynamics of electrons and nuclei in molecular systems, *Rev. Mod. Phys.* 66 (1994) 917–983.
- [5] P.A.M. Dirac, Note on exchange phenomena in the Thomas atom, in: *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, Cambridge University Press, 1930: pp. 376–385.
- [6] A. Warshel, M. Karplus, Semiclassical trajectory approach to photoisomerization, *Chem. Phys. Lett.* 32 (1975) 11–17.
- [7] I.S.Y. Wang, M. Karplus, Dynamics of organic reactions, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8160–8164.
- [8] R. Car, M. Parrinello, Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 2471–2474.
- [9] G. Tréglia, B. Legrand, F. Ducastelle, Segregation and ordering at surfaces of transition metal alloys: the tight-binding Ising model, *EPL (Europhysics Lett.)* 7 (1988) 575–580.
- [10] F. Cleri, V. Rosato, Tight-binding potentials for transition metals and alloys, *Phys. Rev. B.* 48 (1993) 22–33.
- [11] S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw, Erratum: Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys, *Phys. Rev. B.* 37 (1988) 10378.
- [12] J.E. Lennard-Jones, Cohesion, *Proc. Phys. Soc.* 43 (1931) 461–482.
- [13] J. Tersoff, New empirical approach for the structure and energy of covalent systems, *Phys. Rev. B.* 37 (1988) 6991–7000.
- [14] J. Yang, W. Hu, M. Xu, Comparative study of compact hexagonal cluster self-diffusion on Cu (1 1 1) and Pt (1 1 1), *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 1736–1740.
- [15] H.N.G. Wadley, X. Zhou, R.A. Johnson, M. Neurock, Mechanisms, models and methods of vapor deposition, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 329–377.
- [16] M.S. Daw, S.M. Foiles, M.I. Baskes, The embedded-atom method: a review of theory and applications, *Mater. Sci. Reports.* 9 (1993) 251–310.
- [17] M.S. Daw, M.I. Baskes, Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals, *Phys. Rev. B.* 29 (1984) 6443–6453.
- [18] M.I. Baskes, S.G. Srinivasan, The embedded atom method ansatz: Validation and violation, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 22 (2014) 025025.
- [19] M.I. Baskes, Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities, *Phys. Rev. B.* 46 (1992) 2727–2742.
- [20] L. Verlet, Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-

- Jones Molecules., Phys. Rev. 9 (1967) 183–195.
- [21] R.W. Hockney, S.P. Goel, J.W. Eastwood, Quiet high-resolution computer models of a plasma, J. Comput. Phys. 14 (1974) 148–158.
- [22] M.P. Allen, D.J. Tildesley, Computer simulation of liquids. 1987, New York Oxford. (1989) 385pages.
- [23] W.C. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens, K.R. Wilson, A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters, J. Chem. Phys. 76 (1982) 637–649.
- [24] M. Bergdorf, C. Peter, P.H. Hünenberger, Influence of cut-off truncation and artificial periodicity of electrostatic interactions in molecular simulations of solvated ions: A continuum electrostatics study, J. Chem. Phys. 119 (2003) 9129–9144.
- [25] W. Weber, P.H. Hünenberger, J. Andrew McCammon, Molecular dynamics simulations of a polyaniline octapeptide under ewald boundary conditions: influence of artificial periodicity on peptide conformation, J. Phys. Chem. B. 104 (2000) 3668–3675.
- [26] H.J.C. Berendsen, J.P.M. van Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak, Molecular dynamics with coupling to an external bath, J. Chem. Phys. 81 (1984) 3684–3690.
- [27] D.J. Evans, G.P. Morriss, The isothermal/isobaric molecular dynamics ensemble, Phys. Lett. A. 98 (1983) 433–436.
- [28] N. Shuichi, Constant temperature molecular dynamics methods, Prog. Theor. Phys. Suppl. 103 (1991) 1–46.
- [29] S. Nosé, A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, Mol. Phys. 52 (1984) 255–268.
- [30] W.G. Hoover, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions, Phys. Rev. A. 31 (1985) 1695–1697.
- [31] G. Bussi, D. Donadio, M. Parrinello, Canonical sampling through velocity rescaling, J. Chem. Phys. 126 (2007) 14101.
- [32] K. Binder, D.W. Heermann, Monte Carlo Simulation in Statistical Physics An Introduction, Springer (1988) 127 pages.
- [33] A.C. Levi, M. Kotrla, Theory and simulation of crystal growth, J. Phys. Condens. Matter. 9 (1997) 299–344.
- [34] A.B. Bortz, M.H. Kalos, J.L. Lebowitz, A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems, J. Comput. Phys. 17 (1975) 10–18.
- [35] 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 (1953) 1087–1092.

Chapitre III :

Croissance homoépitaxiale

M/M (M ≡ Cu, Ag, Al, Ni)

### III.1. Introduction

Pour être efficace dans le domaine de la haute technologie, il faut une maîtrise approfondie de l'observation, de la manipulation et de la compréhension de la matière à l'échelle atomique. La croissance des couches minces est considérée, aujourd'hui, comme l'un des domaines les plus modernes de la science de la matière condensée. Plusieurs études ont été concernées par la croissance des couches minces d'une grande variété de matériaux : semi-conducteurs, métaux, oxydes, métaux/oxydes etc... Nous sommes exclusivement intéressés par les couches minces des métaux principalement utilisées dans la fabrication des composantes microélectroniques, les superalliages et les matériaux intelligents, les cellules photovoltaïques, les performances des instruments optiques, la modification des propriétés des objets optiques, etc...

Pour comprendre l'origine microscopique des propriétés physiques de ces matériaux et pour compléter l'interprétation des expériences dont ils font l'objet, on fait recours à des simulations numériques. En outre, des simulations de la dynamique moléculaire ont été adoptées avec succès pour étudier ces propriétés physiques. Nous mentionnons ici quelques investigations parmi plusieurs déjà réalisées dans ce domaine jusqu'à présent.

Dans ce contexte, plusieurs études se sont intéressées à la croissance des couches minces et, en particulier, à son influence par le type de substrat et par la température [1–4]. Ces paramètres sont essentiels pour le processus de dépôt et la croissance des couches minces. *Yongzhi et al.* [5] ont étudié l'effet de l'énergie d'incidence sur la morphologie d'un film mince d'aluminium déposé sur des substrats en cuivre en utilisant la dynamique moléculaire. Ils ont déduit que l'épitaxie est le principal mode de croissance des couches minces avec une énergie incidente comprise entre 0.1 eV et 10 eV avec un débit de dépôt de 5 atomes/ps. Alors que, le mélange entre le film déposé et le substrat commence lorsque l'énergie d'incidence atteint 10 eV. Les mêmes auteurs ont signalé, dans une deuxième étude sur la croissance des couches minces par dépôt d'Al sur Cu, que l'angle d'incidence a une forte influence sur la morphologie et les microstructures internes [6]. En effet, lorsque l'angle d'incidence est de 0°, 60° ou 83°, la structure interne du film mince d'Al est énergétiquement plus stable et la tendance à la formation d'une double frontière est plus grande que celle des angles d'incidence compris entre 30° et 45°. Car pour des angles d'incidence de 0°, 60° et 83°, les couches associées au HCP sont souvent séparées par celles associées au FCC. Par contre pour les angles d'incidence de 30° et 45°, les épaisseurs des couches HCP sont plus importantes que les autres.

Dans la littérature, plusieurs études ont été consacrées à l'étude de la croissance sur des surfaces à faible indice, à savoir la formation des îlots et la coalescence [7–9], la diffusion des

adatoms [10-14] et l'énergie Ehrlich-Schwoebel [15–20]. Certaines études ont été focalisées sur la probabilité d'occupation des sites FCC et HCP. Parmi ces études, dans le système Ir/Ir(111) à basses températures, Busse et al. [21] ont constaté que la probabilité d'occupation des sites HCP est supérieure à celle des sites FCC. Cependant, dans les systèmes Cu/Cu(111) et Pt/Pt(111), les adatoms préfèrent les sites FCC pendant la croissance [22,23]. De plus, Giesen et al. [24] ont constaté que le cuivre est nucléé dans des sites HCP sur une surface vicinale (111) du cuivre. Une étude détaillée de la morphologie de la surface pendant la croissance homoépitaxiale sur un substrat de Ni intégrant des statistiques sur le taux de remplissage des couches en fonction du nombre d'atomes déposés a été rapportée dans la ref. [25]. La déposition sur la surface (111) a produit des films plus rigoureux par rapport aux autres surfaces (001) et (110) à la même température et à la même énergie d'incidence.

Notre but, dans ce chapitre, est de nous focaliser sur la déposition sur la surface (111) des différents éléments considérés en étudiant les mécanismes qui auront lieu lors de la croissance, comme la nucléation des structures cristallines FCC et HCP, ainsi que les énergies de migration qui peut intervenir dans la morphologie des films déposés. Dans cette optique, nous avons étudié la croissance homoépitaxiale des quatre éléments (Cu, Ag, Ni et Al) sur la surface (111) par la simulation dynamique moléculaire.

### III.2. Étude énergétique

Pour qu'un adatome diffuse d'un site d'adsorption à un autre site voisin, il doit avoir une énergie suffisante afin de surmonter la barrière de potentiel ou énergie d'activation engendrée sur son chemin du site de départ jusqu'au site d'arrivée. Afin de mieux comprendre le phénomène de diffusion, on fait appel au coefficient de diffusion. En général, ce coefficient figure dans l'approximation harmonique [26] selon l'équation suivante:

$$D = \frac{nv l^2}{2\alpha} \exp - \left[ \frac{(E_{\text{sad}} - E_{\text{min}})}{k_B T} \right]. \quad (\text{III. 1})$$

Où  $v$  est la fréquence de saut,  $l$  est la longueur de saut vers un site adjacent,  $\alpha$  indique la dimension de l'espace ( $\alpha = 1$  pour une diffusion sur une surface canalisée,  $\alpha = 2$  sur une surface isotropique),  $n$  représente le nombre de sauts possibles pour l'adatome,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $E_{\text{sad}}$ ,  $E_{\text{min}}$  sont l'énergie maximale et l'énergie minimale respectivement.

Les paramètres de diffusion sont l'énergie d'activation  $E_a$  et le pré-facteur  $D_0$  exprimés comme suit :

$$E_a = E_{\text{sad}} - E_{\text{min}} \quad (\text{III. 2})$$

$$D_0 = \frac{nv l^2}{2\alpha} \quad (\text{III. 3})$$

Il faut mentionner que l'énergie d'activation  $E_a$  varie selon la nature des atomes et l'orientation de la surface du substrat. Dans le cas où on néglige l'effet de la température, on peut calculer cette énergie en utilisant plusieurs méthodes telles que la méthode de glissement ou la méthode NEB (Nudged Elastic Band). Dans cette approximation, le calcul se fait dans le régime statique (0K) dans lequel les agitations thermiques sont omises. Cependant, chaque atome trouve sa position d'équilibre en subissant uniquement des interactions mutuelles avec son voisinage. Le principe de la méthode de glissement est très simple ; il suffit de faire glisser l'adatome de son site initial vers un site vacant voisin. A chaque pas sur le chemin de diffusion, l'adatome est libre de se relaxer sur le plan perpendiculaire à la direction du mouvement, cependant tous les autres atomes sont libres de se relaxer dans toutes les directions.

La méthode **NEB** est utilisée pour trouver des chemins de réaction lorsque l'état initial et l'état final sont connus. Une trajectoire de migration initiale est interpolée et discrétisée en un ensemble d'images entre les états initial et final connus. L'énergie totale des images, correspondant à la configuration intermédiaire de l'atome en migration le long du trajet de migration, est alors minimisée. Elle est basée sur une interaction à ressort entre des images adjacentes qui est ajoutée pour assurer la continuité du trajet, imitant ainsi une bande élastique. Les forces agissant sur chaque image qui doivent être minimisées sont la composante normale de la force potentielle et la composante tangentielle de la force du ressort. Les positions atomiques du système sont optimisées à chaque étape de la migration pour s'assurer que la voie d'énergie minimale est trouvée.

### III.2.1. Énergie d'activation

Lors du glissement d'un adatome sur la surface (111) suivant l'axe x, on fixe ses forces suivant les axes X et Y et on le relaxe suivant l'axe Z. L'adatome a montré deux minimums sur les positions 1 et 3 et un maximum de potentiel sur le bridge (position 2) (Figure (III. 1)).

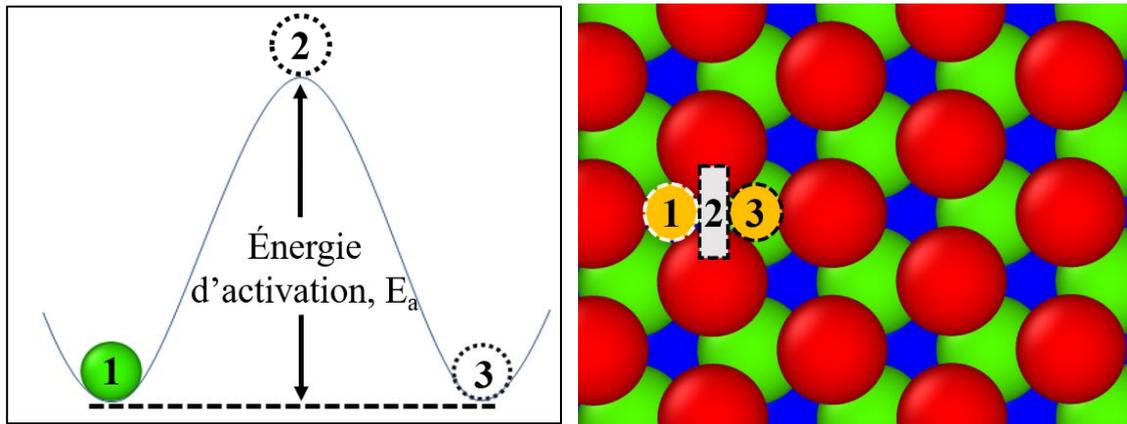


Figure III.1 : Profil de l'énergie lors du déplacement d'un adatome sur la surface (111) à la température de 0K.  
Positions 1 : site d'adsorption initial. Positions 3 : site d'adsorption final. Position 2 : bridge.

### III.2.2. Énergie d'Ehrlich-Schwoebel

La barrière d'Ehrlich-Schwoebel noté  $E_s$  est une barrière de diffusion supplémentaire, rencontrée par un adatome lors du franchissement d'une marche atomique. Les effets d'une marche atomique sur la diffusion des atomes à la surface peuvent être représentés par le diagramme ci-dessous (voir Figure (III.2)) qui illustre le profil du potentiel à proximité de la marche. La présence de ce défaut surfacique provoque une perturbation locale de la périodicité du potentiel. Cette anomalie est due à la présence de quelques doublets libres qui ne participaient plus aux liaisons.

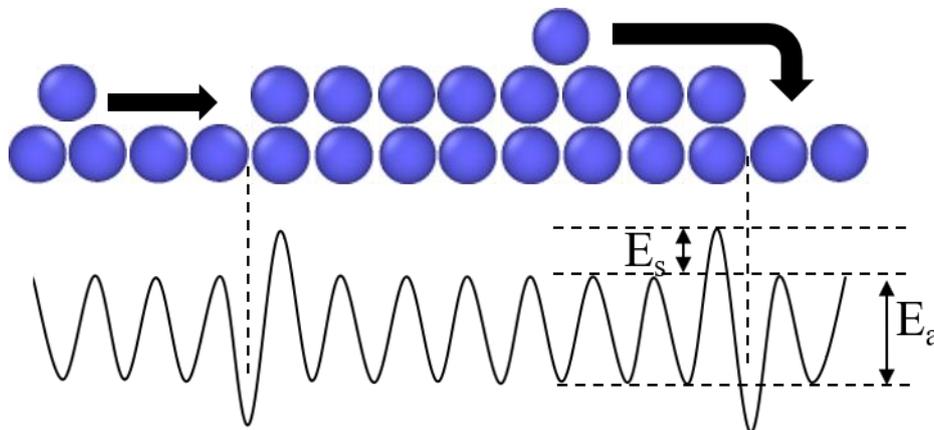


Figure III.2 : Incorporation d'atomes dans les marches ascendantes et descendantes. En haut : vue latérale des adatoms sur une surface en marches. En bas : Énergie potentielle de l'adatome, montrant la barrière supplémentaire  $E_s$ .

L'incorporation de l'adatome aux marches descendantes sur les surfaces solides se produit principalement par le moyen de deux mécanismes concurrents : l'adatome saute directement sur une couche inférieure et l'adatome pousse par échange avec un atome de bord de marche (Figure (III.4))

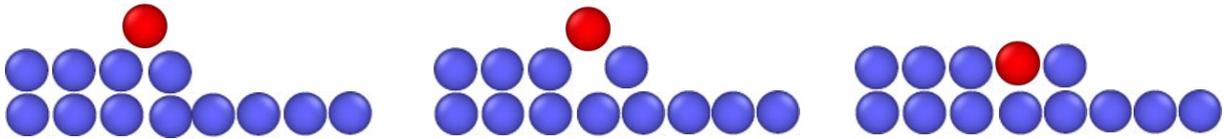


Figure III.3 : Schéma d'incorporation des atomes dans les marches du réseau par échange d'adotome avec l'atome du cluster.

### III.2.3. Énergie d'adsorption

Pour calculer l'énergie d'adsorption, nous avons créé un substrat de dimension bien déterminé et relaxé à 0K. On utilise des conditions aux bords périodiques dans les deux directions X et Y, tandis que le long de l'axe Z la frontière est libre. Après, on adsorbe un atome sur ce substrat. Nous calculons l'énergie totale du système dans les deux cas (avec et sans adotome). On déduit l'énergie d'adsorption comme étant la différence des énergies totales des systèmes pour les deux situations.

Cette énergie d'adsorption se distribue sur les liaisons qu'a effectué l'adotome et les atomes de la surface. Le nombre de ces liaisons dépend de chaque type de surface. Pour la surface (111), l'adotome est relié à son site d'adsorption favorable grâce à trois liaisons (voir Figure III.4).

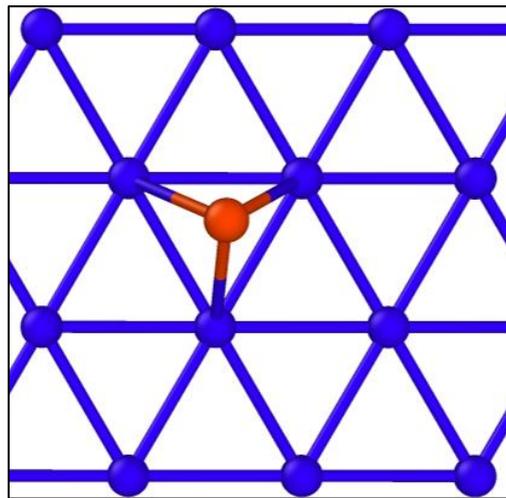


Figure III.4 : Liaisons d'un adotome avec la surface (111) à 0K.

### III.2.4. Énergie de cohésion et de surface

Contrairement aux autres énergies, pour calculer l'énergie de surface et l'énergie de cohésion, nous devons utiliser les conditions aux limites périodiques dans les trois directions.

La division des énergies totales sur le nombre total des atomes constituant le substrat permet d'obtenir l'énergie de cohésion. D'autre part, si on refait relaxer les systèmes en éliminant la condition aux limites périodiques dans la direction Z, on trouve de nouvelles valeurs des énergies

totales, cette différence représente les énergies des deux surfaces perpendiculaires à **Z** (en haut et en bas).

*Tableau III.1 : Résultats des énergies calculées.*

Élément	Cu	Ag	Al	Ni
Énergie du saut simple (eV)	<b>0.0752</b>	<b>0.0952</b>	<b>0.1018</b>	<b>0.0600</b>
				<b>0.059<sup>c</sup></b>
				<b>0.033<sup>b</sup>(Expt)</b>
Barrière d'Ehrlich Schoewbel par saut (1 <sup>ère</sup> monocouche) (eV)	<b>0.3800</b>	<b>0.4432</b>	<b>0.4985</b>	<b>0.7400</b>
	<b>0.2200<sup>e</sup></b>	<b>0.4200<sup>f</sup></b>		
Barrière d'Ehrlich Schoewbel par échange (1 <sup>ère</sup> monocouche) (eV)	<b>0.8940</b>	<b>0.5686</b>	<b>0.2540</b>	<b>0.1546</b>
	<b>0.8100<sup>h</sup></b>		<b>0.2600<sup>i</sup></b>	<b>0.1200<sup>g</sup></b>
Barrière d'Eurlich Schoewbel par saut (2 <sup>ème</sup> monocouche) (eV)	<b>0.5468</b>	<b>0.5434</b>	<b>0.5371</b>	<b>0.8700</b>
Énergie de cohésion (eV)	<b>-3.5400</b>	<b>-2.7470</b>	<b>-2.5730</b>	<b>-4.2940</b>
	<b>-3.5400<sup>a</sup></b>			<b>-4.4500<sup>d</sup></b>
Énergie d'adsorption (eV)	<b>-2.5800(FCC)</b>	<b>-1.7301(FCC)</b>	<b>-1.4942(FCC)</b>	<b>-3.0249(FCC)</b>
	<b>-2.5764(HCP)</b>	<b>-1.7335(HCP)</b>	<b>-1.4673(HCP)</b>	<b>-2.9997(HCP)</b>
				<b>-3.6700<sup>f</sup>(FCC)</b>
Énergie de liaison (eV)	<b>0.8600</b>	<b>0.5767</b>	<b>0.4981</b>	<b>1.0083</b>
Énergie de surface (MJ/m <sup>2</sup> )	<b>1273</b>	<b>1550</b>	<b>984</b>	<b>2058</b>
	<b>1231<sup>a</sup></b>			<b>1759<sup>d</sup></b>

<sup>a</sup>Ref. [27], <sup>b</sup>Ref. [28], <sup>c</sup>Ref. [16], <sup>d</sup>Ref. [13], <sup>e</sup>Ref. [29], <sup>f</sup>Ref. [30], <sup>g</sup>Ref. [31], <sup>h</sup>Ref. [32], <sup>i</sup>Ref. [33]

### III.3. Dépôt des films minces

#### III.3.1. Préparation du substrat

Dans ce travail, les différents systèmes sont étudiés via la simulation **MD** : dépôt monoatomique des éléments (**Cu**, **Al**, **Ni** et **Ag**) sur des substrats du même type. Toutes ces opérations sont réalisées avec la même méthode de dépôt atomique. Le processus suivi lors de la préparation du substrat est illustré sur la figure (III.5).

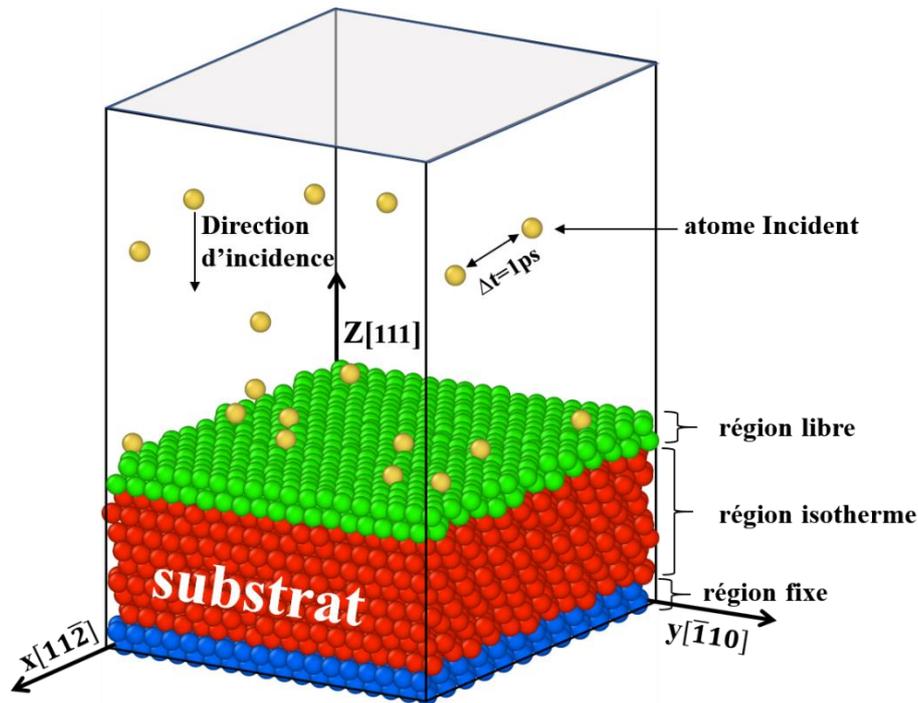


Figure III.5 : Représentation schématique du modèle de dépôt.

Toutes les simulations de dynamique moléculaire (*Molecular Dynamics (MD)*) ont été réalisées à l'aide du code **LAMMPS** [34] et les configurations atomiques ont été visualisées par le logiciel **OVITO** [35]. La taille de la boîte varie selon les cas simulés, elles sont imposées à chaque fois par la nature du métal, sa taille ainsi que par précision requise. Les atomes sont déposés avec différents taux (détaillés pour chaque système). Toutes les surfaces ont été choisies perpendiculaires à l'axe z, tandis que des conditions aux limites périodiques ont été utilisées dans les directions x et y. Le dépôt de chaque particule a été simulé dans l'ensemble **NVE**. Les substrats ont été divisés en trois régions (voir figure (III.5)). Tout d'abord, une région fixe au bas du substrat (région bleu), dont la température a été fixée à **0 K** pour éviter toute dérive due au transfert d'énergie cinétique des atomes incidents. Deuxièmement, une région isotherme (région rouge) qui absorbe l'énergie cinétique des atomes déposés, où le thermostat de recalibrage de la vitesse a été utilisé pour contrôler la température. Finalement, une région libre en haut de chaque substrat (région verte) permettant l'adsorption des atomes déposés. Les substrats ont été relaxés pendant **40 ps** avant le dépôt. Tous les atomes ont été déposés verticalement dans la direction z, leurs positions x et y étant choisies au hasard. Chaque atome a une vitesse verticale initiale,  $v_0$ , correspondant à l'énergie d'incidence. Nous notons que les atomes déposés ne sont pas soumis au recalibrage de la vitesse. Pour intégrer les équations de mouvement, nous utilisons l'algorithme de Verlet avec un pas de temps de **1 fs**.

### III.3.2. Dépôt

Les substrats des éléments d'Al, d'Ag, de Cu et de Ni se composent de boîtes avec des dimensions respectivement de  $59.15 \text{ \AA} \times 51.23 \text{ \AA} \times 24.00 \text{ \AA}$ ,  $60.04 \text{ \AA} \times 52.00 \text{ \AA} \times 24.00 \text{ \AA}$ ,  $53.48 \text{ \AA} \times 46.32 \text{ \AA} \times 24.00 \text{ \AA}$  et  $51.73 \text{ \AA} \times 44.80 \text{ \AA} \times 24.00 \text{ \AA}$  avec des densité surfacique de  $14.26 \text{ at/nm}^2$ ,  $13.83 \text{ at/nm}^2$ ,  $17.44 \text{ at/nm}^2$  et  $18.75 \text{ at/nm}^2$ , ce qui permet d'avoir des couches bien remplies de 432 atomes. Nous avons déposé 4320 atomes pour les quatre éléments (Figure (III.6) présente le cas d'aluminium), ce qui correspond à dix monocouches théoriquement.

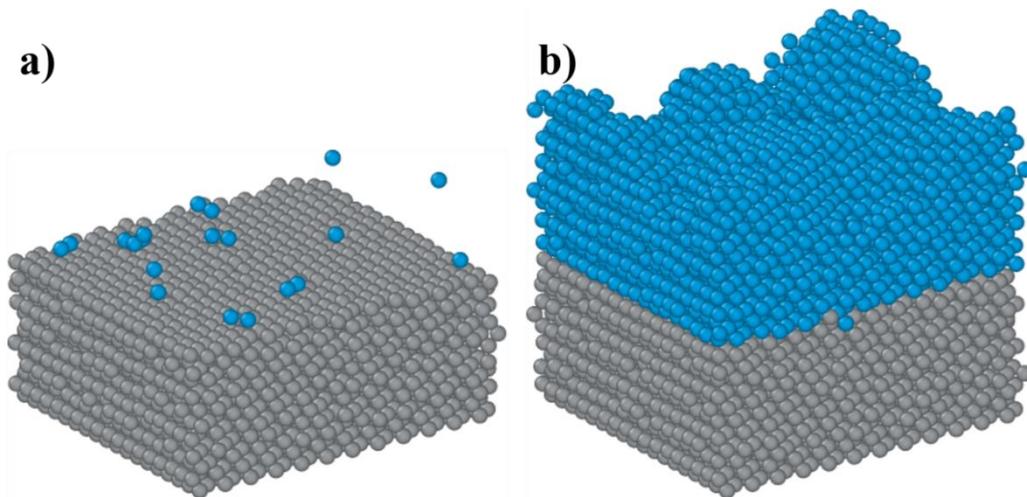


Figure III.6 : Dépôt des atomes Al (atomes bleu) sur le substrat Al(111) (atomes gris). (a) les premiers instants. (b) Dépôt d'un nombre d'atomes équivalent à dix monocouches (4320 atomes Al déposé).

### III.3.3. Étude de la structure du film déposé

#### III.3.3.1. Les empilements HCP et FCC

La structure cubique à faces centrées et la structure hexagonale compacte ont toutes les deux un taux de remplissage de 0.74, sont composées des plans d'atomes compactes et ont un nombre de coordination de 12. La différence entre le **FCC** et le **HCP** est la séquence d'empilement. Les couches **HCP** alternent entre les deux positions décalées équivalentes, tandis que les couches **FCC** alternent entre trois positions. Comme on peut le voir sur la figure (III.7), la structure **HCP** ne contient que deux types de plans avec une alternance de la séquence **ABAB**. Les atomes du troisième plan sont exactement dans la même position que les atomes du premier plan. Cependant, la structure **FCC** contient trois types de plans avec un arrangement **ABCABC**. Les atomes des rangées A et C ne sont plus alignés. Les structures en treillis cubiques permettent un glissement plus facile que les treillis non cubiques, de sorte que les métaux **HCP** ne sont pas aussi ductiles que les métaux **FCC**.

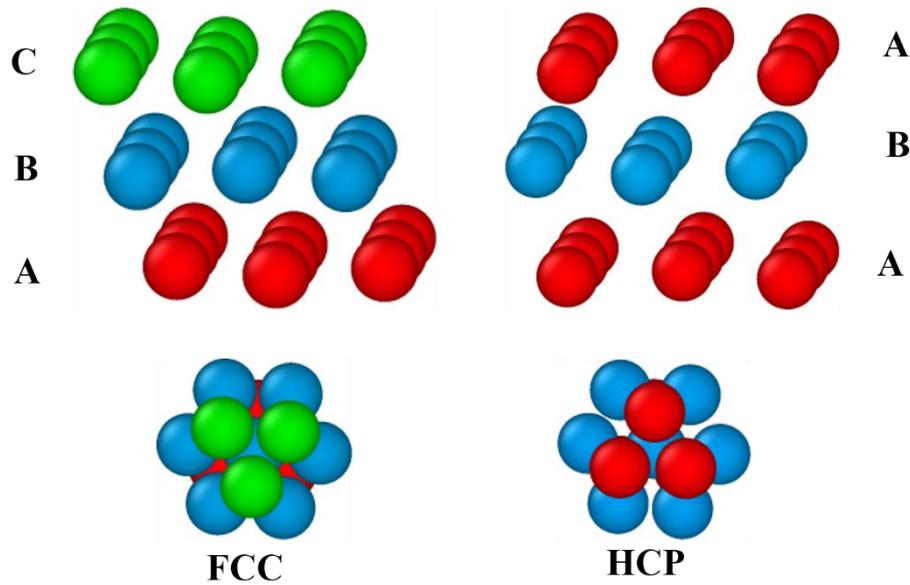


Figure III.7 : Représentation des empilements HCP et FCC.

### III.3.3.2. Méthode d'analyse des voisins communs

Par comparaison avec des fonctions de corrélation de paires de structures de cristaux parfaits ordonnés, on peut déterminer la structure type d'un système. Des difficultés surviennent quand plusieurs structures cristallines différentes sont présentes ou dans le cas de structure cristalline en 3 dimensions. Dans ces cas, l'analyse des voisins communs (*Common Neighbors Analysis (CNA)*) est pratique. Il s'agit d'une méthode puissante pour déterminer les différentes structures cristallines et leur proportion dans des configurations atomiques obtenues à partir de simulation de dynamique moléculaire. Cette méthode d'analyse des voisins communs (**CNA**) a été utilisée pour différencier entre plusieurs structures (FCC, HCP, BCC et diamant cubique) et elle est basée sur la topologie des liaisons qui relient les entourages des atomes voisins.

La figure (III.8) représente la structure cristalline des films déposés des quatre éléments. Les atomes sont colorés selon leur structure cristalline locale où les atomes localement en FCC sont en vert, ceux en HCP en rouge, ceux en cc (BCC) en bleu, ceux en icosahédres en jaune et les autres en gris. Pour le cuivre et l'argent (Figure (III.8 a et b)) les films contiennent deux types de structure FCC et HCP, pour le nickel la structure HCP apparaît juste au bord de la surface en revanche l'aluminium ne contient que la structure FCC.

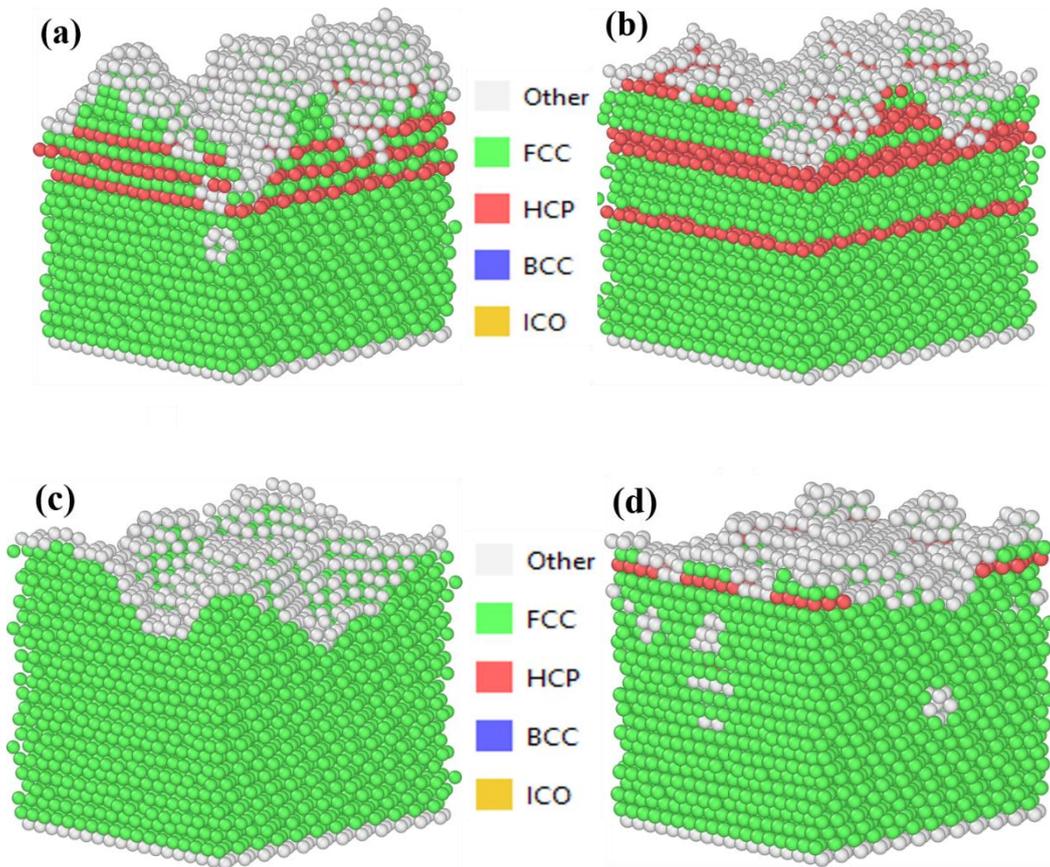


Figure III.8 : Analyse des voisins communs des films déposés sur les substrats (111) des éléments a) cuivre b) Argent c) Aluminium d) Nickel.

Pendant la déposition, les atomes adsorbés ont deux types de site d'adsorption (FCC et HCP voir figure (III.9)), mais la différence d'énergie entre ces deux sites d'adsorption joue un rôle essentiel dans la croissance des couches minces. Si la différence est importante comme dans le cas du Nickel et d'Aluminium de 0.025 eV et 0.027 eV respectivement. Les adatoms n'ont choisi que les sites d'adsorption FCC le plus stable. Si cette différence est faible comme dans le cas de Cuivre et d'Ag de 0.0036 eV et 0.0034 eV respectivement. Les atomes déposés ont été adsorbés sur deux types de site d'adsorption FCC et HCP. Cependant, lorsque le dépôt progresse, les adatoms se regroupent et forment des îlots contenant plus d'atomes, ce qui augmente plus en plus la différence d'énergie entre les îlots adsorbés sur FCC et HCP. Cette différence crée une concurrence énergétique en influençant sur la formation des couches.

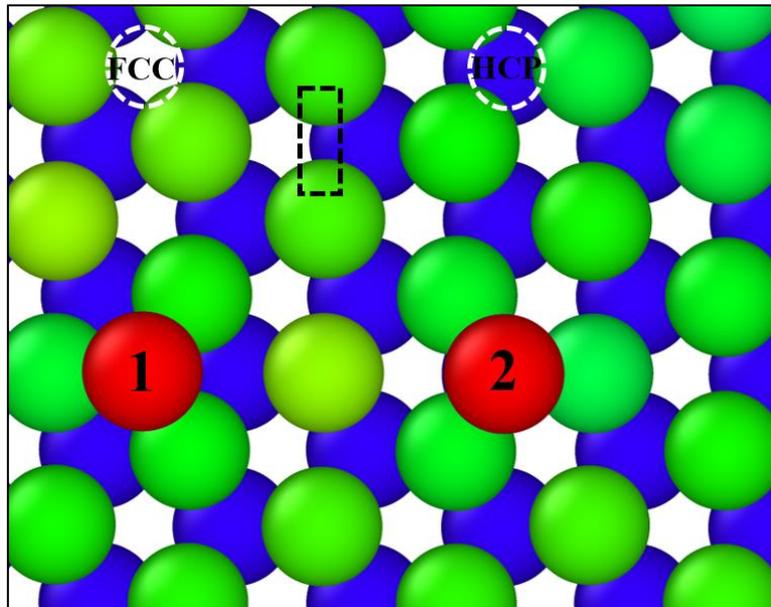


Figure III.9 : Les deux types de sites d'adsorption FCC et HCP.

Lors de la déposition monoatomique du cuivre, les adatoms ont commencé à s'agréger pour construire des îlots sur la première couche  $L_1$  (Figure (III.10a)). Ces îlots ont deux structures : la structure HCP correspondant aux adatoms adsorbés sur les sites HCP indiqués par le cercle pointillé rouge, et la structure FCC correspondant aux adatoms adsorbés sur les sites FCC indiqués par le cercle en pointillé jaune. Après avoir déposé quelques adatoms, ces îlots se sont reliés entre eux par des atomes marqués B comme le montre la figure (III.10b). Au début de la connexion, les adatoms B se sont adsorbés sur les ponts et ont eu une diffusion par un mode de cisaillement séquentiel [28] vers les sites d'adsorption HCP adjacents afin de donner la structure de la Figure (III.10b). Cette connexion entre les îlots adsorbés sur les sites FCC et HCP donne la coexistence des deux structures HCP et FCC sur la même couche. D'une part, cette coexistence a été observée lors de la diffusion d'un îlot d'un ensemble de sites FCC à un autre de type HCP par [Hamilton et al. \[36,37\]](#). Ces auteurs ont appelé cette structure un mécanisme de dislocation. D'autre part, [Chirita et al. \[38\]](#) ont étudié la diffusion des clusters sur Pt(111), ils ont découvert cette coexistence lors du processus de cisaillement des clusters  $Pt_{11}$  et l'ont appelée défaut d'empilement. Mais dans la présente étude, la coexistence des deux structures a duré plusieurs picosecondes, provoquant ainsi une compétition énergétique due à la différence de leurs énergies.

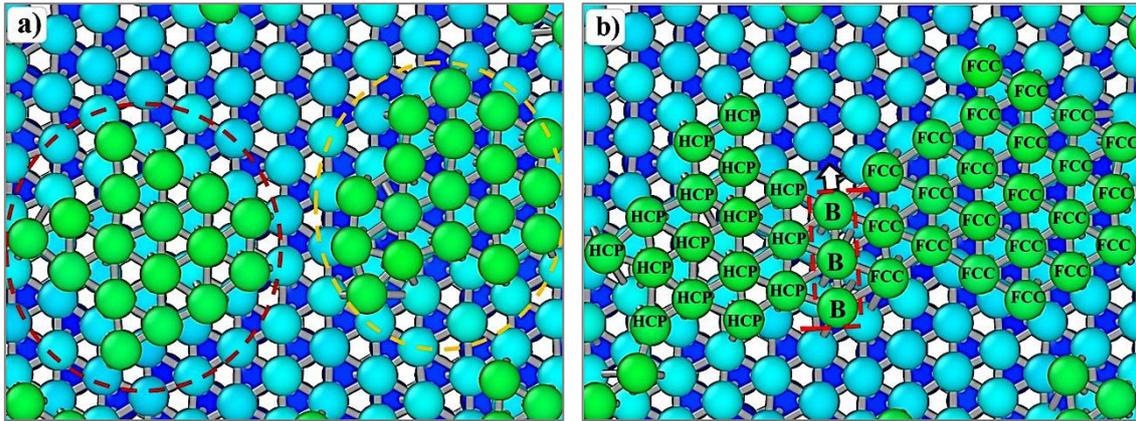


Figure III.10 : Formation des premiers îlots adsorbés sur les sites HCP et FCC : a) deux îlots séparés, b) deux îlots reliés ; Les atomes en vert indiquent la première couche déposée ( $L_1$ ) ; les atomes en bleu clair se réfèrent à la surface de substrat ( $L_0$ ) ; Les atomes en bleu foncé indiquent la couche de substrat ( $L_{-1}$ ) ; Les îlots adsorbés sur les sites HCP ou les atomes en bleu foncé seront cachés. Les îlots adsorbés sur les sites FCC ou les atomes bleu foncé apparaissent.

La connexion entre les îlots adsorbés aux sites FCC et HCP a entraîné une nouvelle structure à la frontière entre ces îlots. La figure (III.11) montre l'existence d'une nouvelle structure rectangulaire formée par deux atomes adsorbés sur les sites FCC et deux autres sur les sites HCP, de longueur  $a \frac{\sqrt{6}}{3}$  et de largeur  $\frac{a}{\sqrt{2}}$  avec  $a$  est le paramètre de maille. Il en résulte la coexistence de deux structures sur la même couche. Cette coexistence de structures triangulaires et carrées a été observée également lors de la croissance hétéroépitaxiale de Al sur Ni (100) [39].

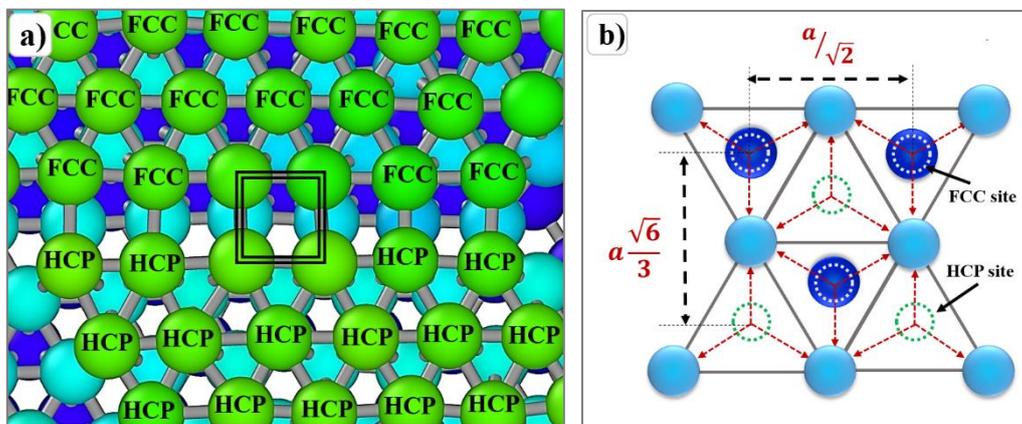


Figure III.11 : a) Connexion de deux îlots FCC et HCP, b) Diagramme de la distance interatomique de la structure du rectangle. Les couleurs sont celles de la Fig. III.10.

La concurrence énergétique entre les sites FCC et HCP s'est terminée par la conversion des sites HCP en sites FCC, ce qui a entraîné un mouvement collectif des atomes et a favorisé la croissance en 2D. Cette transition déclenche parfois des mouvements importants et spectaculaires (mouvement en avalanche ou en cascade).

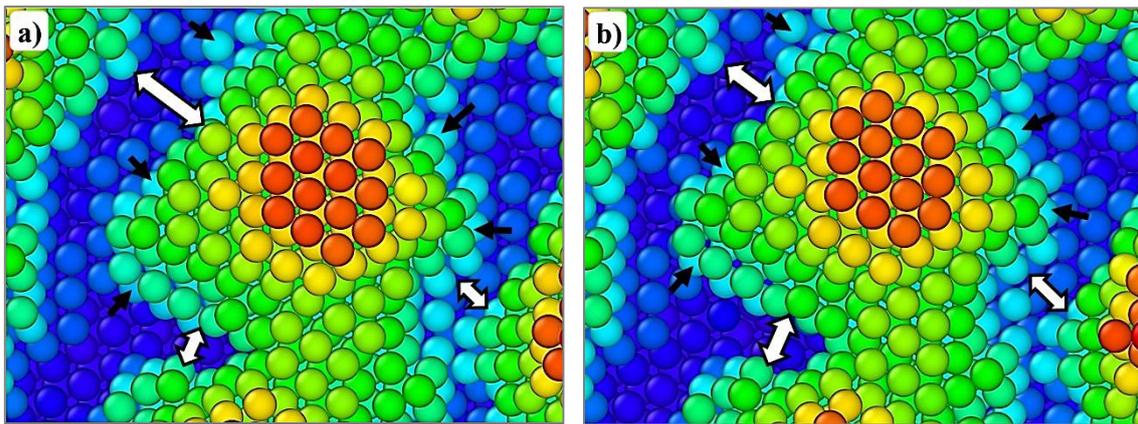


Figure III.12 : Mouvement d'un îlot entre deux instants : a)  $t=2072\text{ps}$  : b)  $t=2075\text{ps}$ . Les couleurs représentent la hauteur de l'axe  $z$  ; du rouge (en haut) au bleu (en bas).

La figure (III.12) présente une vue de haut montrant l'évolution de la structure pendant 3 ps. Elle montre un mouvement d'un grand îlot, qui contient six couches, en commençant par la couche bleu clair indiquée par des flèches noires. Ces mouvements sont indiqués par la différence de taille entre les deux flèches blanches des deux images. Pour connaître l'origine de ce mouvement, nous avons suivi les trajectoires des atomes pendant ce mouvement (Figure III.13). Ces trajectoires ne montrent que des vibrations autour des positions d'équilibre des adatoms de la couche 2 (Figure (III.13a)). Cependant, la couche 3 a été soumise à un déplacement collectif d'une zone bien définie dans le même sens comme il est indiqué par les flèches noires dans la figure (III.13b)).

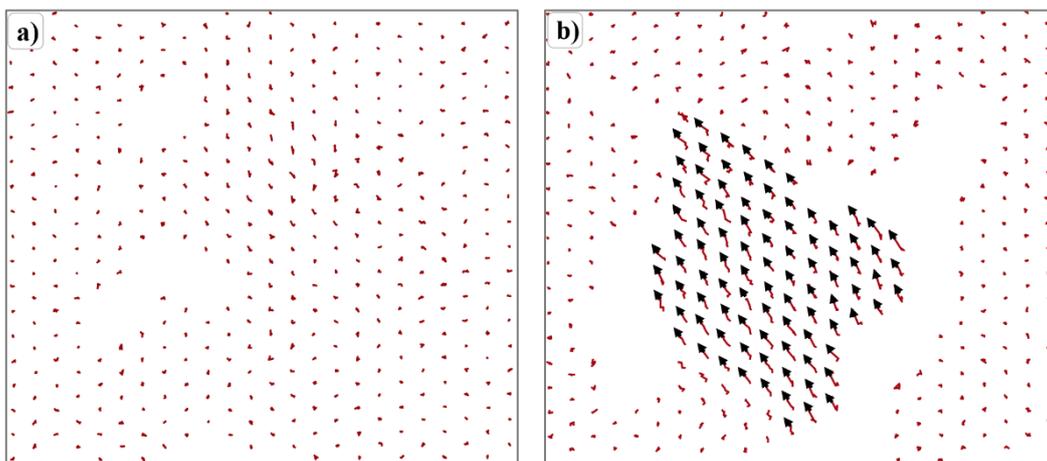


Figure III.13 : Trajectoires des atomes entre 2072ps et 2075ps : a) la deuxième couche : (b) la troisième couche.

D'un autre côté, dans la Figure (III.14), nous présentons une coupure transversale le long du plan XY de la troisième couche, montrant la zone déplacée qui correspond aux atomes nucléés aux sites HCP. La concurrence énergétique a généré la transition des adatoms adsorbés dans les sites HCP vers les sites FCC en produisant le mouvement collectif de cet îlot comme le montre la figure (III.12). Ce mouvement a été effectué par plusieurs mouvements de cisaillement successifs. Par conséquent, la simple transition d'un site à l'autre causée par la coexistence des deux sites FCC et

HCP simultanément sur la même couche a produit une migration d'un grand îlot qui peut contenir plusieurs couches.

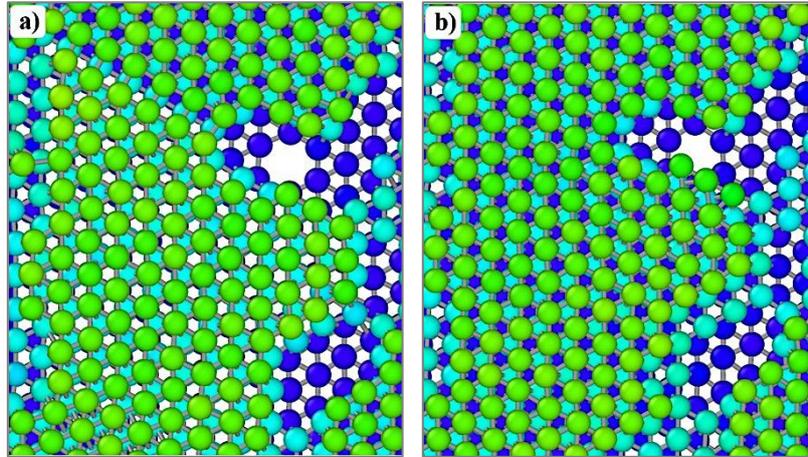


Figure III.14 : Transition des atomes de  $L_3$  des sites HCP vers les sites FCC entre les instants : (a) 2072ps ; (b) 2075ps. Les couleurs sont celles de la Fig. III.10.

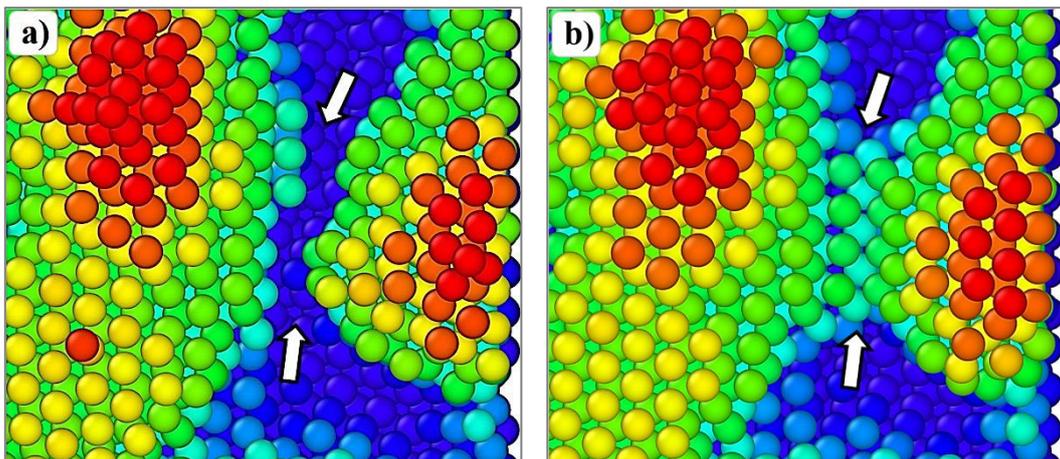


Figure III.15 : Coalescence entre deux îlots à deux instants : a)  $t=3034ps$  ; b)  $t=3102ps$ . Les couleurs représentent la hauteur de l'axe  $z$  ; du rouge (en haut) au bleu (en bas).

La figure (III.15a) présente deux grands îlots séparés par une fosse profonde, indiqués par les flèches blanches. Une des couches profondes de ces îlots a déclenché une coalescence afin de relier ces deux grands îlots. Cette couche profonde a été représentée par la couleur jaune (Figure (III.16)). Au début, elle est formée par deux îlots adsorbés sur des sites FCC (indiqués par les flèches grises) (Figure (III.16a)). Puis, pendant la progression du dépôt, certains adatoms déposés entre ces deux îlots ont provoqué des mouvements des deux rangées d'atomes A et B vers des sites vides. Ces deux mouvements de rangées impliquent une transition entre les rangées FCC et HCP (diffusion par cisaillement) (Figure (III.16b)). Ceci crée un pont entre ces deux grands îlots induisant le mécanisme de la coalescence (indiqué par des flèches blanches dans la figure (III.15b)). Ensuite, la transition vers la coexistence des deux structures peut nous renvoyer vers un nouveau

mécanisme de mouvement collectif par la transition des adatoms adsorbés dans les sites HCP vers les sites FCC.

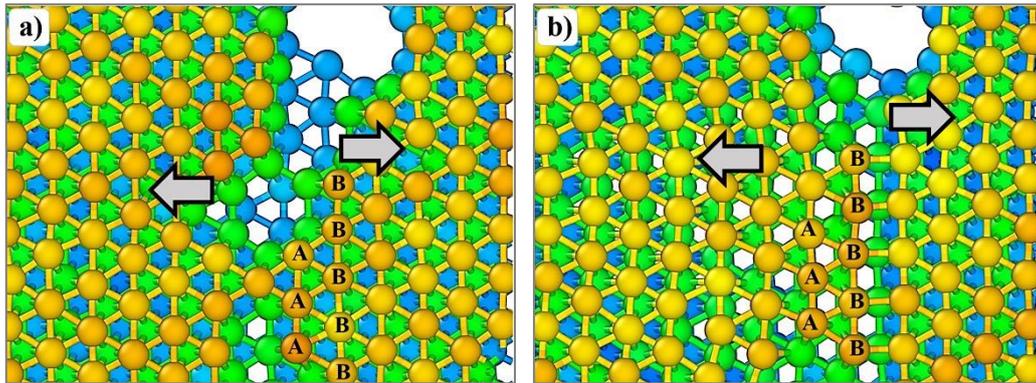


Figure III.16 : Connexion dans la couche L5 par la création des îlots HCP entre deux îlots FCC à deux instants : a)  $t=3034ps$  : b)  $t=3102ps$ .

### III.4. Étude de la rugosité

La rugosité de la surface est évaluée quantitativement en utilisant la définition de la rugosité moyenne quadratique (RMS) :

$$R_s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Z_i - \bar{Z})^2}{n}}$$

Où  $Z_i$  représente la hauteur des atomes exposés sur la surface du film,  $\bar{Z}$  est la hauteur moyenne de tous les atomes exposés, et  $n$  est le nombre total des atomes exposés.

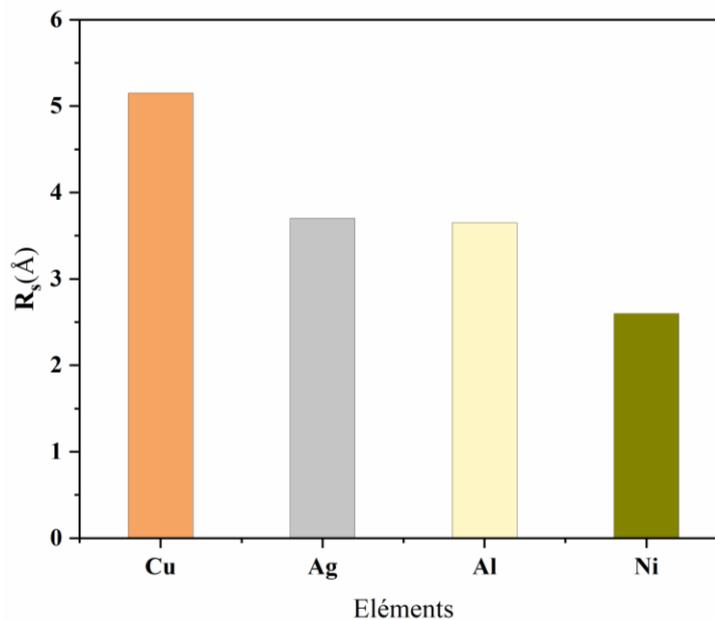


Figure III.17 : Rugosité des éléments Cu, Ag, Al et Ni à 300K et à 0.06eV.

L'histogramme III.17 montre les différentes rugosités des éléments étudiés à savoir Cu, Ag, Al et Ni. On trouve alors que le cuivre a la rugosité la plus élevée par rapport aux autres éléments, quant au nickel, il est le moins rugueux. Ces résultats sont en concordance avec les résultats du tableau III.1 qui justifie la différence de cet effet ; cela est dû fortement au mécanisme d'échange qui est plus probable pour le Ni (faible énergie d'échange 0.15eV), pour le cas échéant il est rarement coïncidé pour le cas d'une grande énergie d'échange (cas du cuivre 0.894eV). De plus, il est indiqué que l'effet Schoewbel est pris en compte parce que l'énergie d'incidence est plus faible (0.06 eV). La figure (III.18) montre la morphologie des films déposés dans les différents cas étudiés.

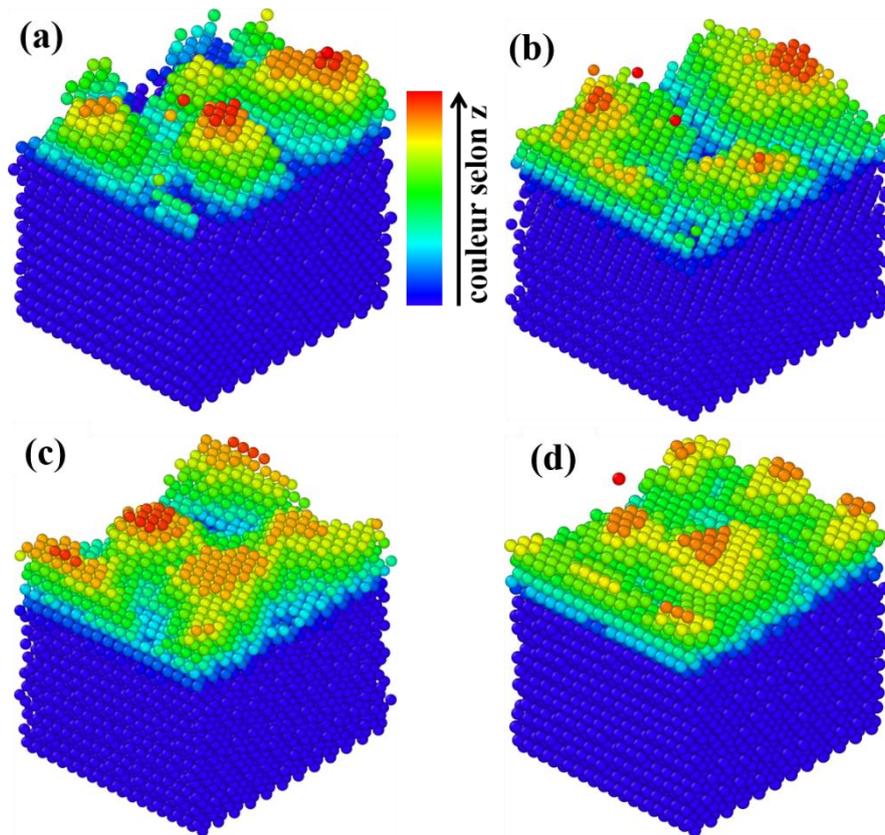


Figure III.18 : Morphologie des films déposés sur la surface (111) des éléments a) Cu b) Ag c) Al et d) Ni.

Afin d'analyser la morphologie des films déposés, nous nous sommes concentrés sur le taux de remplissage des couches. Après la déposition, les surfaces supérieures sont rugueuses. Cela entraîne la formation d'une extra-couche au-dessus de la 10<sup>ème</sup> couche. Un premier examen des résultats trouvés montre que les atomes déposés sont répartis sur trois niveaux différents. Un niveau caractérisant les atomes de la couche prévue de la déposition  $L_{(n)}$  dans le cas idéal où  $n$  désigne le nombre de période, un deuxième niveau supérieur  $L_{(Supp)}$  caractérisant les atomes au-dessus de la couche prévue ( $L_{(n+1)} + L_{(n+2)} + \dots$ ) et un troisième niveau inférieur  $L_{(Inf)}$  caractérisant les atomes qui remplissent les couches inférieures ( $L_{(n-1)} + L_{(n-2)} + \dots + L_{(0)}$ ).

### III.4.1. Répartition

Dans ce qui suit, on définit une période  $n$  comme étant le temps théoriquement nécessaire pour remplir une monocouche complète. Dans ce cas de surface (111), cela correspond au dépôt de 432 adatoms, c'est-à-dire qu'une période est équivalente à 432 ps.

Nous avons tracé les courbes relatives aux différentes couches  $L_{(n)}$ ,  $L_{(Sup)}$  et  $L_{(Inf)}$  des quatre éléments (Ag, Al, Ni et Cu) Figure (III.19). Ces courbes décrivent la répartition des atomes du film déposé dans l'espace.

Pour l'Argent, lorsqu'on dépose la 3<sup>ème</sup> monocouche, les 432 atomes déposés vont se répartir de la manière suivante : 35.5% des atomes se déposent au niveau  $L_{(n)}$ , 24.5% au niveau inférieure  $L_{(Inf)}$  et 40% au niveau supérieur  $L_{(Sup)}$ .

Dans le cas d'aluminium on constate qu'au-delà de la 6<sup>ème</sup> période la grande partie des atomes déposés est destinée au niveau  $L_{(Sup)}$ , environ 47% des atomes sont répartis entre les couches inférieures et la couche  $L_{(n)}$  (couche concernée) d'une manière que la majorité a été destinée au niveau inférieur environ 33%, et 20% destinée vers le niveau  $L_{(n)}$ .

Concernant le système Cu/Cu(111) ; les résultats de la croissance à 300K sont présentés sur la figure III.19. Il convient de mentionner qu'après la 4<sup>ème</sup> période, juste une fraction de 15% des atomes déposés à effectivement atteint le niveau visé  $L_{(n)}$ , tandis que la fraction des atomes destinés aux couches supérieures a connu une augmentation d'environ 40% à partir de la 2<sup>ème</sup> période, puis elle a continué à augmenter jusqu'à 65%. Tandis que 20% se déposent vers les couches  $L_{(Inf)}$ .

Dans d'autres résultats [25], le niveau supérieur n'a atteint qu'un taux permanent d'environ 30 % au cours de la quatrième période et le niveau  $L_{(n)}$  a atteint 25 % et celui de  $L_{(Inf)}$  est de 35 % à partir de la 4<sup>ème</sup> période.

Toutes les dépositions suivent le même comportement au début de la déposition, de telles façons que la quantité destinée vers  $L_{(n)}$  diminue au détriment du remplissage des couches supérieures et inférieures. Lors de la déposition, les adatoms ne possèdent que l'énergie d'incidence afin de surmonter les barrières de Schowbel, qui sont comprises entre 0.38 et 0.74 eV. Mais, au-delà de la quatrième période, le comportement de la croissance a connu un changement par l'implication des mécanismes d'échange des atomes des couches inférieures. La différence d'énergie d'échange entre ces éléments influence sur la croissance en réduisant la rugosité de ces films déposés.

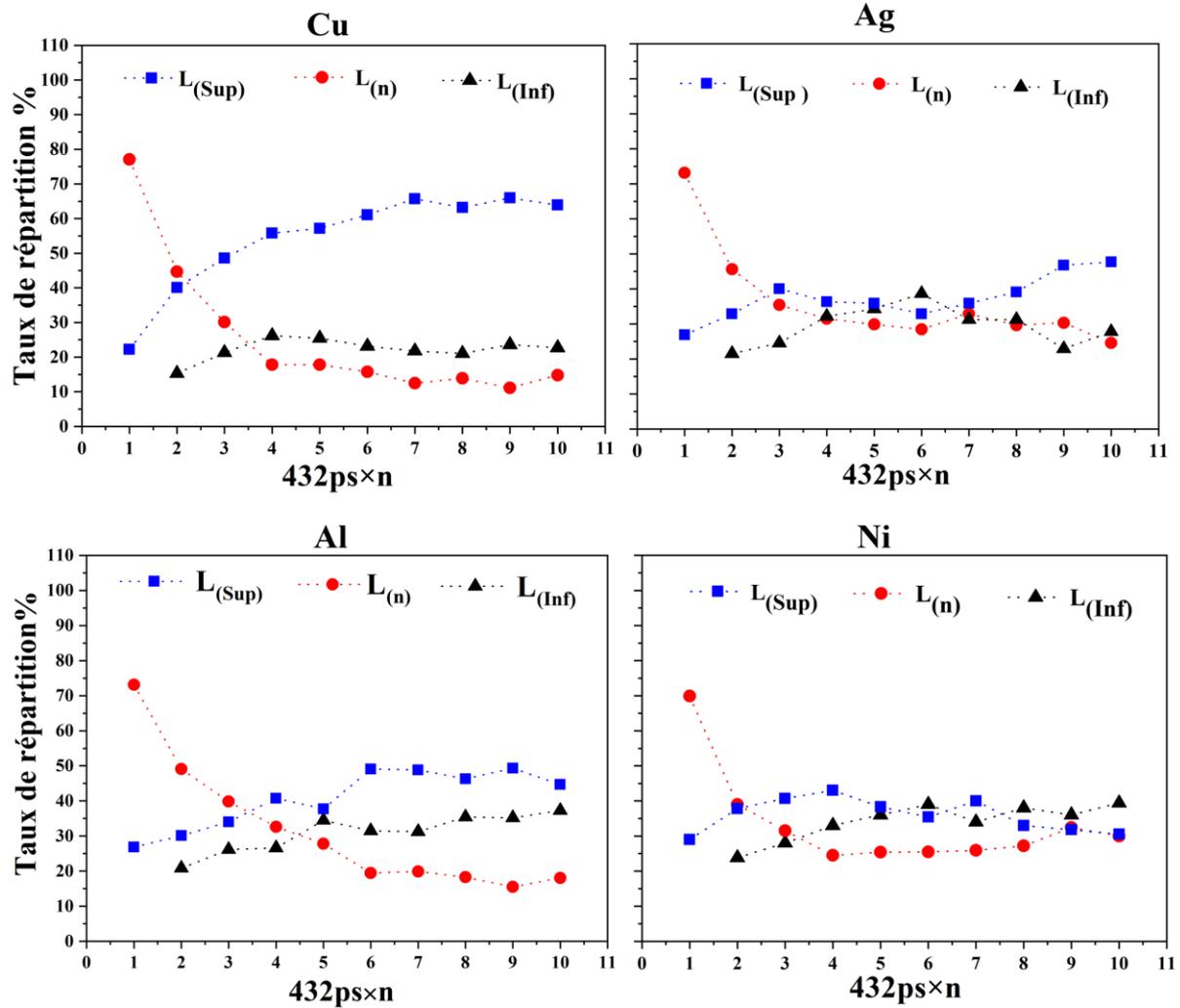


Figure III.19 : Taux de répartition des atomes déposés en fonction de la nième période à 300K pour les quatre substrats.

Les énergies d'incidence jouent un rôle essentiel dans les premiers instants de déposition en fournissant aux adatoms l'énergie supplémentaire avec laquelle ces atomes peuvent surmonter les barrières de Schowbel. Après, l'énergie d'échange fait la différence de la rugosité entre les films déposés.

### III.4.2. Morphologie des films déposés

Afin d'avoir plus de détail sur la morphologie des films déposés, nous avons également calculé le taux de remplissage cumulé de chaque couche lors de l'avancement de la déposition. Les résultats sont présentés sur la figure III.20 où nous avons tracé les taux de remplissage des couches  $L_{(n)}$  en fonction de la  $n^{\text{ème}}$  période. Dans le cas idéal, la déposition de  $n$  couches produit un film qui contient  $n$  monocouches bien remplies. Mais dans la réalité, les films minces contiennent des couches supérieures  $L_{(n+1)} + L_{(n+2)} + \dots + L_{(n+M)}$ . La formation de ces couches se favorise par la faible énergie d'incidence des atomes déposés et la basse température des substrats.

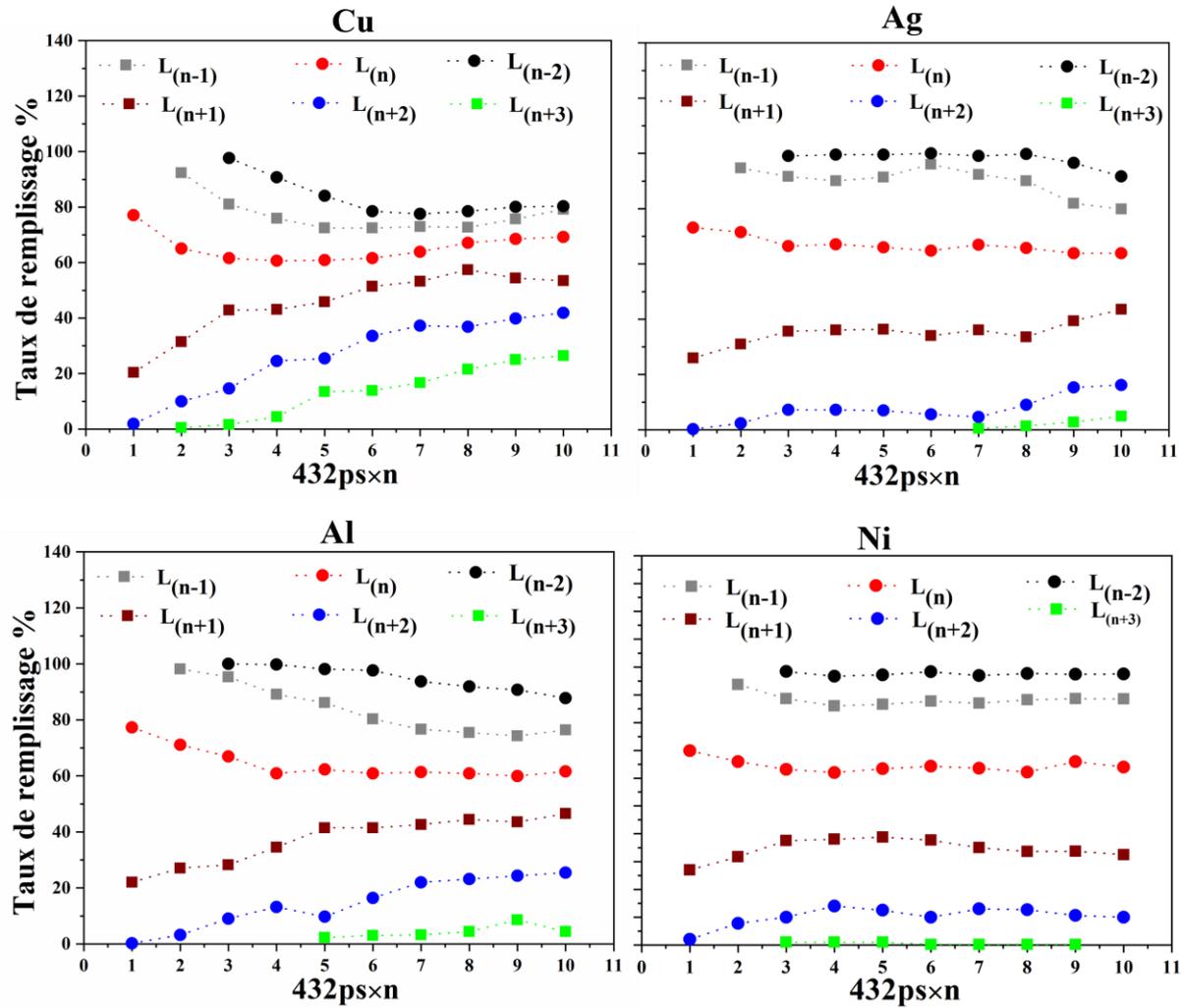


Figure III.20 : taux de remplissage des atomes déposés en fonction de la nième période à 300K pour les substrats.

L'allure des courbes de la morphologie pour les deux éléments Cu, Ag (Figure (III.20)) suivent le même comportement dans la déposition des premières six couches, il est aperçu que les courbes commencent loin l'une de l'autre, après ils se rapprochent de plus en plus avec la croissance des films. Ce comportement s'accroît dans le cas du cuivre. Tandis que, pour le cas de Ag, les couches ont connu une tendance de stabilité jusqu'à la 8<sup>ème</sup> couche de dépositions, après elles ont subi une diminution du taux des couches supérieures au détriment des couches inférieures avec l'apparition de la couches  $L_{(n+3)}$ . Cependant, dans la déposition du film de Ni, les taux de remplissage des couches ont connu une légère différence après la 3<sup>ème</sup> déposition avec l'apparition de la deuxième couche supérieure ( $L_{(n+3)}$ ).

Dans le cas du cuivre, le niveau supérieur à la nième couche théorique contient trois couches, tel que  $L_{(n+1)}$  fluctue autour de 50%,  $L_{(n+2)}$  remplis à 40% ainsi que la couche  $L_{(n+3)}$  à 20%. De la même manière, le nickel contient aussi trois couches avec le niveau supérieur  $L_{(n+1)}$  qui

fluctue autour d'un taux de 20% et la couche  $L(n+2)$  qui fluctue autour de 10%. Quant à la troisième couche  $L(n+3)$ , elle n'apparaît qu'après la 3<sup>ème</sup> période avec un taux négligeable par rapport aux autres. Ce niveau supérieur représente la rugosité du film.

La différence entre le cuivre et les autres éléments Ag et Al, est que le cuivre a connu un taux de remplissage plus grand des couches supérieures de 110% par rapport aux taux 70% et 55% respectivement du Ag et Al. Ainsi que le temps d'apparition de la couche  $L_{(n+3)}$  qui est plus rapide que les autres après la 5<sup>ème</sup> et la 7<sup>ème</sup> période respectivement pour Ag et Al.

Par conséquent, sur la surface (111) la barrière de Schowbel reste importante en défavorisant la croissance en 2D en absence des fortes énergies supplémentaires des adatoms acquises par des énergies d'incidence. Dans ce cas, l'énergie d'échange joue un rôle primordial dans la formation des films déposés. Une forte énergie d'échange donne un film plus rugueux.

Dans les premiers instants de la déposition, les adatoms ont la possibilité de bouger facilement en fonction de la température qui est de l'ordre de 300K à cause de la faible énergie d'activation sur la surface (111) qui ne dépasse pas 0.1eV pour les quatre éléments. Ce qui peut créer des nucléations, des îlots et des attachements avec ces îlots pour le but de remplir les couches. Cette croissance suit le mode couche par couche (ou croissance Frank-van Der Merwe) pour les quatre éléments ;  $(L_{(n)})$  dépasse 70% pour la première couche déposée. Au-delà de la première couche les adatoms ont commencé à adsorber sur les îlots de la première couche. Ils se diffusent pour descendre dans les couches inférieures. Mais ces mécanismes de diffusion descendant sur les marches envisagent une forte énergie de showbel qui est supérieur à 0.45eV. En outre, La faible énergie d'incidence n'offre pas une énergie supplémentaire aux adatoms pour surmonter ces énergies de showbel. Ce qui favorise la croissance du mode îlot. Cependant, la croissance de ces éléments est de type Stranski-Krastanov avec la morphologie des films déposés montre une différence de rugosité. Cela est due à la possibilité de la présence des mécanismes d'échange produisant des diffusions descendantes.

Nous avons trouvé que la déposition avec une faible énergie d'incidence qui est 0.06eV à une température de 300 K produit des films minces avec des différences de rugosité importante. Dans la littérature, plusieurs études ont montré que la température et l'énergie d'incidence peuvent diminuer la rugosité de la surface pendant la croissance des couches minces [1–6]. Pour minimiser cette rugosité nous pouvons étudier les effets de la température et de l'énergie d'incidence.

### III.5. Effet de la température et de l'énergie d'incidence

Dans la cadre de l'étude de l'effet de la température et de l'énergie d'incidence, nous nous sommes focalisés sur le film déposé le plus rugueux qui est le cuivre et le moins rugueux à savoir le nickel.

#### III.5.1. Cuivre

Dans cette partie nous allons étudier l'influence de la température et de l'énergie d'incidence sur la rugosité du film déposé sur le cuivre.

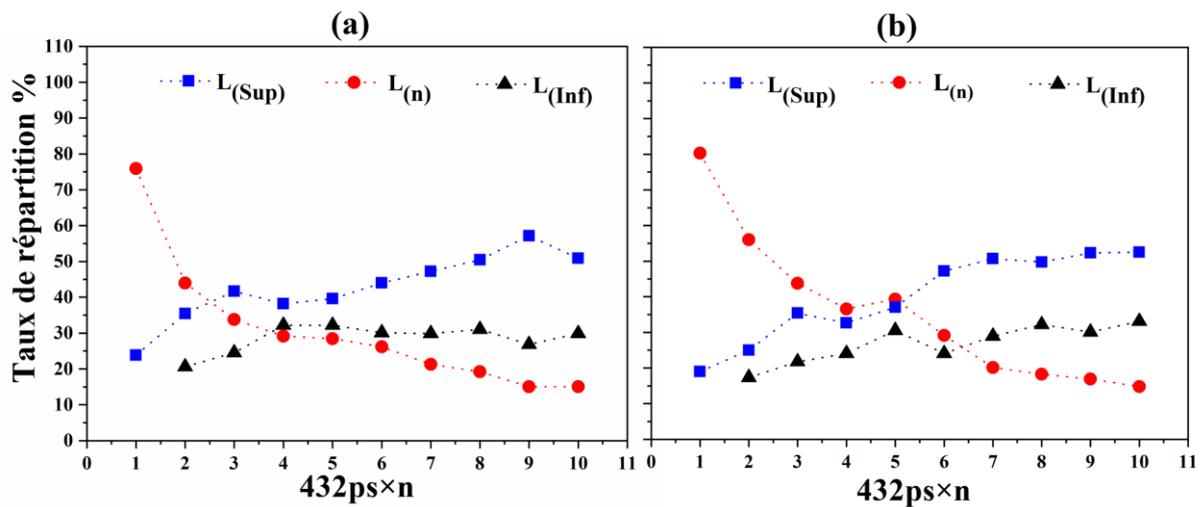


Figure III.21 : Taux de répartition des atomes déposés en fonction de la nième période sur le substrat de Cu(111) avec une énergie d'incidence de 0.06eV : a) à une température de 500K ; et b) à une température de 700K.

La figure III .21 montre la distribution des atomes déposés en fonction de la  $n^{\text{ième}}$  période sur le substrat de Cu(111) à 500K et 700K. Il est clair que les courbes de distribution suivent le même comportement pour les deux températures, sauf une différence de taux de couverture entre  $L_{(\text{Sup})}$  et  $L_{(n)} + L_{(\text{Inf})}$  qui devient plus faible. Cette diminution du taux de couverture de  $L_{(\text{Sup})}$  est compensée par l'augmentation de  $L_{(\text{Inf})}$ . Le dépôt à 700K commence avec un avantage de remplissage de la couche  $L_{(n)}$ . Au-delà de la 7<sup>ème</sup> période, le processus de distribution des atomes déposés suit le même comportement que celui de la croissance à 500K. Ce changement du comportement de la morphologie est dû au flux de notre dépôt qui ne donne pas un temps de relaxation suffisant aux atomes déposés.

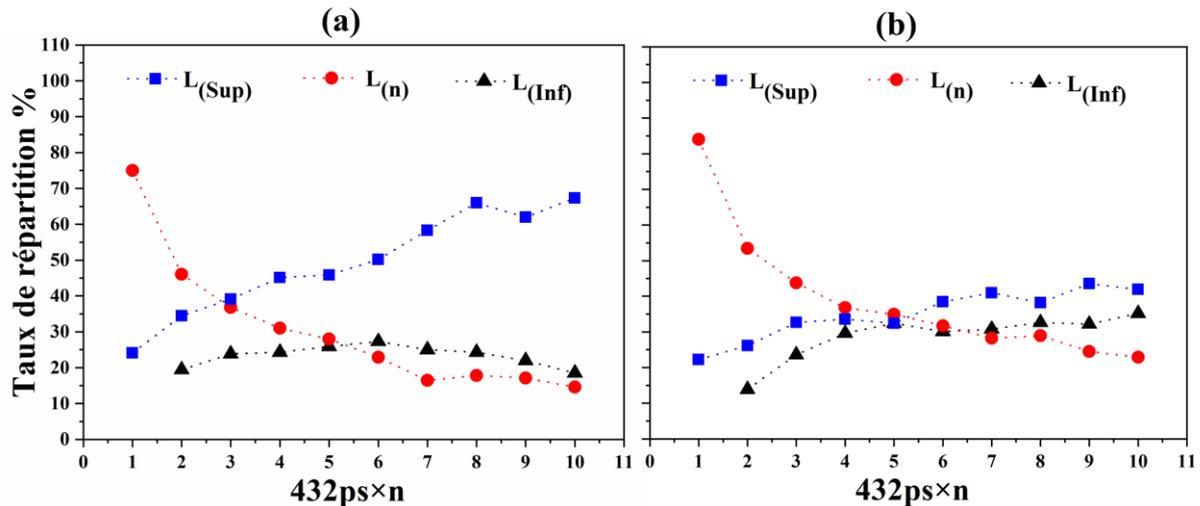


Figure III.22 : Taux de répartition des atomes déposés en fonction de la nième période sur le substrat de Cu(111) pour 300K avec : a) une énergie d'incidence de 0.1eV ; et b) une énergie d'incidence de 1eV.

La figure III.22 montre la distribution des atomes déposés en fonction de la  $n^{\text{ième}}$  période sur le substrat du Cu(111) pour deux énergies d'incidence : 0.1eV et 1eV. Le dépôt avec une énergie d'incidence de 0.1eV montre une légère diminution du taux de remplissage  $L_{(\text{Sup})}$  au détriment de l'augmentation du remplissage de  $L_{(n)}$ . Au-delà de la 7ème période, les taux de distribution des atomes déposés suivent la même tendance que dans le cas du dépôt avec 0.06 eV. Cependant, le dépôt avec une énergie d'incidence de 1 eV montre un avantage pour  $L_{(n)}$  jusqu'à la 5ème période. Après cette dernière, la répartition est divisée également entre les trois niveaux. L'énergie d'incidence de 1 eV fournit aux atomes déposés une énergie supplémentaire pour surmonter la barrière d'Ehrlich Schwoebel de 0.382 eV (tableau III.1) et pour sauter vers les couches inférieures afin de les remplir.

L'énergie incidente favorise la migration vers les couches inférieures [40,41]. Par conséquent, l'énergie d'incidence favorise de plus en plus le remplissage des couches inférieures en réduisant la rugosité de la surface. Cependant, l'effet de la température a besoin de plus de temps de relaxation pour remplir les couches inférieures.

### III.5.2. Nickel

Les résultats de la croissance du nickel sur un substrat Ni (111) obtenus à 500K et ceux obtenus à 700K sont présentés sur la figure III.23. Cette dernière montre qu'après la 4ème période, la fraction des atomes déposés destinée au niveau réel  $L_{(n)}$  atteint 25% et ceux destinés aux couches supérieures atteignent un taux d'environ 35% à partir de la 2ème période. Alors qu'à la température de 700K, le niveau supérieur fluctue d'environ 40% à partir de la troisième période. Au cours de la déposition sur la surface (111), l'augmentation de la température a légèrement influencé la répartition des atomes déposés en augmentant le niveau supérieur au détriment du niveau inférieur.

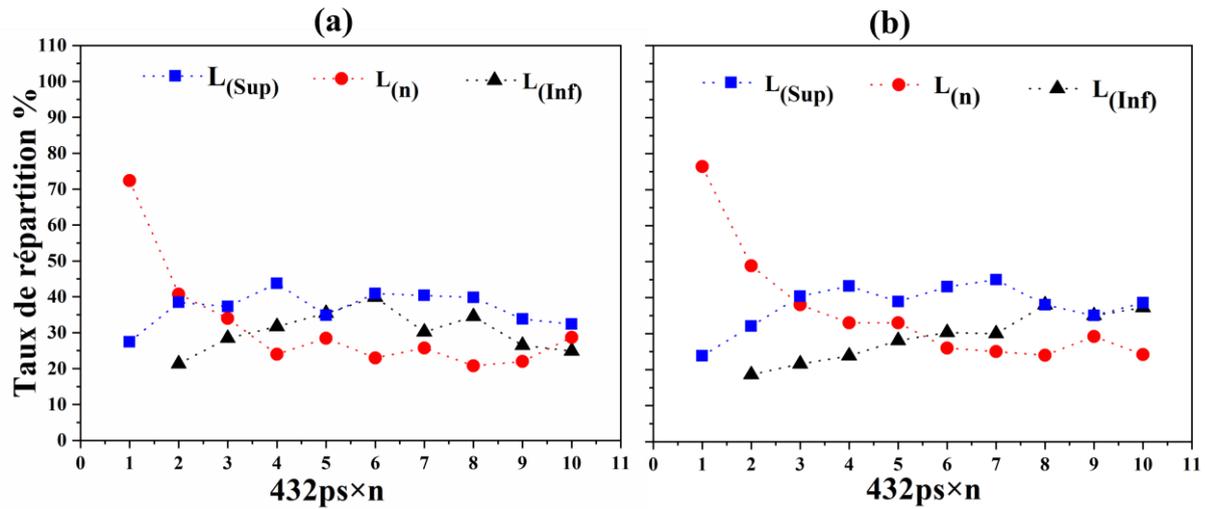


Figure III.23 : Taux de répartition des atomes déposés en fonction de la nième période pour le substrat Ni (111) avec une énergie d'incidence de 0.06eV : a) à la température 500K, b) à la température 700K

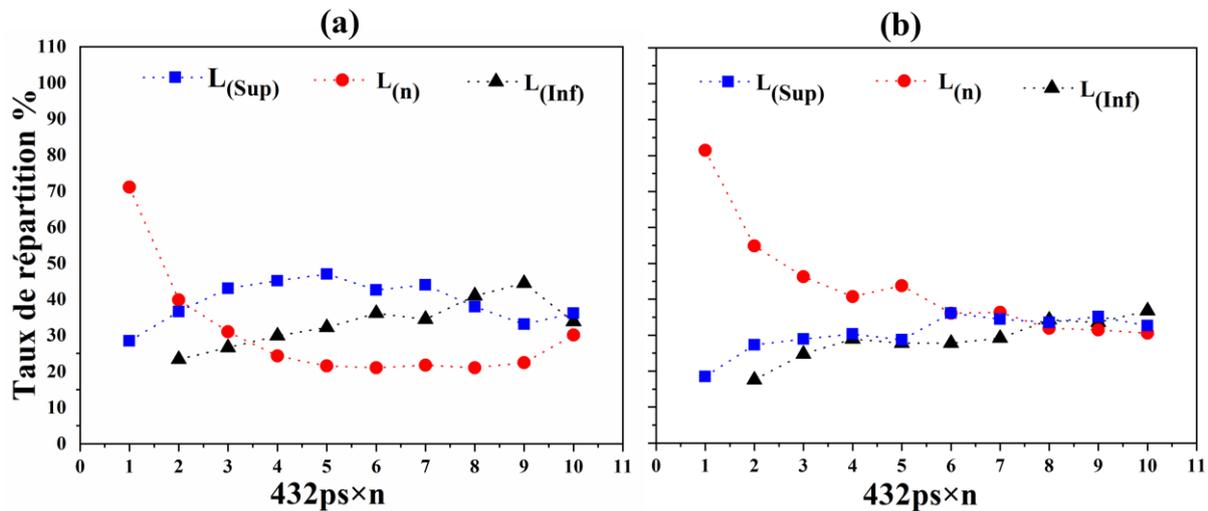


Figure III.24 : Taux de répartition des atomes déposés en fonction de la nième période sur le substrat de Ni(111) pour 300K avec : a) une énergie d'incidence de 0.1eV ; et b) une énergie d'incidence de 1eV.

Dans la figure (III. 24) nous avons tracé la distribution des atomes déposés sur le substrat Ni(111) pour deux énergies d'incidences : 0.1eV et 1eV. Nous observons qu'après la 4<sup>ème</sup> période, la partie des atomes déposés destinée vers le niveau  $L_{(n)}$  atteint un minimum de 25% et le reste est partagé entre les niveaux supérieur et inférieur avec la grande partie destinée vers les couches supérieures. La seule différence avec le cas du dépôt avec 0.06 eV, est que cette dominance de la grande partie reste alternée entre les niveaux supérieur et inférieur. Cependant, le dépôt avec une énergie d'incidence de 1 eV montre un avantage pour  $L_{(n)}$  jusqu'à la 8<sup>ème</sup> période. Après cette période, la répartition est divisée également entre les trois niveaux.

D'une façon similaire au cas du Cu, dans le cas du Ni l'énergie d'incidence de 1 eV fournit aux atomes déposés une énergie supplémentaire pour surmonter la barrière d'Ehrlich Schwoebel de 0.38 eV (tableau III.1) et pour sauter vers les couches inférieures afin de les remplir.

De la même manière que le cuivre, l'énergie d'incidence favorise le saut vers les couches inférieures. Par conséquent, elle favorise de plus en plus le remplissage des couches inférieures en réduisant la rugosité de surface. Donc, l'effet de la température a besoin toujours de plus de temps de relaxation pour remplir les couches inférieures.

### III.6. Conclusion

La croissance homoépitaxiale des éléments Cu, Ag, Al et Ni sur les substrats Cu(111), Ag(111), Al(111) et Ni(111), respectivement, a été étudiée à l'aide de la simulation par dynamiques moléculaire utilisant la méthode de l'atome entouré (Embedded Atom Method).

Les résultats ont montré que la différence d'énergie entre les deux sites d'adsorption HCP et FCC jouent un rôle essentiel dans la croissance des couches minces. Si la différence est importante, les adatoms choisissent les sites d'adsorption les plus stables (ex. : FCC pour Ni). Si cette différence est faible comme dans le cas de Cu et d'Ag, les atomes déposés se sont adsorbés sur deux types de site d'adsorption FCC et HCP. Cette faible différence engendre une concurrence énergétique en influençant sur la formation des couches.

La croissance du cuivre a montré la coexistence des deux structures nucléées sur des sites HCP et FCC sur la même couche. La connexion entre ces structures a donné la création d'une nouvelle structure rectangulaire. La conversion des sites HCP en sites FCC est assurée par un mouvement collectif des atomes en favorisant la croissance 2D. Cependant, la coexistence des structures HCP et FCC peut favoriser une coalescence en reliant deux grands amas.

Les énergies d'incidence jouent un rôle essentiel dans les premiers instants de déposition en fournissant aux adatoms l'énergie supplémentaire avec laquelle ils peuvent surmonter les barrières de Schowbel. Après, l'énergie d'échange fait la différence de la rugosité entre les films déposés.

Sur la surface (111) la barrière de Schowbel reste importante en défavorisant la croissance en 2D en absence des fortes énergies supplémentaires des adatoms acquises par des énergies d'incidence. Dans ce cas, c'est l'énergie d'échange qui joue un rôle primordial dans la formation des films déposés. Une forte énergie d'échange donne un film plus rugueux.

En outre, l'énergie d'incidence a favorisé le remplissage des couches inférieures en réduisant cette rugosité de surface. Cependant, l'effet de la température a besoin de plus de temps de relaxation pour remplir les couches inférieures.

## Références

- [1] S.-G. Lee, S.-P. Kim, K.-R. Lee, Y.-C. Chung, Atomic-level investigation of interface structure in Ni–Al multilayer system: molecular dynamics simulation, *J. Magn. Magn. Mater.* 286 (2005) 394–398.
- [2] Z.-H. Hong, S.-F. Hwang, T.-H. Fang, The deposition of Fe or Co clusters on Cu substrate by molecular dynamic simulation, *Surf. Sci.* 605 (2011) 46–53.
- [3] Y.Y. Cheng, C.C. Lee, Simulation of molecular dynamics associated with surface roughness on an Al thin film, *Surf. Coatings Technol.* 203 (2008) 918–921.
- [4] J. Zhang, C. Liu, Y. Shu, J. Fan, Growth and properties of Cu thin film deposited on Si (0 0 1) substrate: a molecular dynamics simulation study, *Appl. Surf. Sci.* 261 (2012) 690–696.
- [5] Y. Cao, J. Zhang, T. Sun, Y. Yan, F. Yu, Atomistic study of deposition process of Al thin film on Cu substrate, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5993–5997.
- [6] Y. Cao, J. Zhang, C. Wu, F. Yu, Effect of incident angle on thin film growth: a molecular dynamics simulation study, *Thin Solid Films.* 544 (2013) 496–499.
- [7] J. Jacobsen, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, Simulations of homoepitaxial growth of Pt (111): island shapes and the growth mode, *Scanning Microsc.* 12 (1998) 81–91.
- [8] G. Nandipati, A. Kara, S.I. Shah, T.S. Rahman, Kinetically driven shape changes in early stages of two-dimensional island coarsening: Ag/Ag (111), *Phys. Rev. B.* 88 (2013) 115402.
- [9] O. V Lysenko, V.S. Stepanyuk, W. Hergert, J. Kirschner, Interlayer mass transport in homoepitaxy on the atomic scale, *Phys. Rev. B.* 68 (2003) 33409.
- [10] K. Sbiaai, Y. Boughaleb, J.-Y. Raty, A. Hajjaji, M. Mazroui, A. Kara, Numerical study of atomic diffusion processes of copper on silver (110) surface: Cu/Ag (110), *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 14 (2012) 1059–1065.
- [11] E. Elkoraychy, K. Sbiaai, M. Mazroui, Y. Boughaleb, R. Ferrando, Numerical study of hetero-adsorption and diffusion on (100) and (110) surfaces of Cu, Ag and Au, *Surf. Sci.* 635 (2015) 64–69.
- [12] G.F. Hancock, Diffusion of nickel in alloys based on the intermetallic compound Ni<sub>3</sub>Al ( $\gamma'$ ), *Phys. Status Solidi.* 7 (1971) 535–540.
- [13] C.-L. Liu, J.B. Adams, Diffusion mechanisms on Ni surfaces, *Surf. Sci.* 265 (1992) 262–272.
- [14] K. Sbiaai, Y. Boughaleb, M. Mazroui, A. Hajjaji, A. Kara, Energy barriers for diffusion on heterogeneous stepped metal surfaces: Ag/Cu (110), *Thin Solid Films.* 548 (2013) 331–335.
- [15] M. Giesen, Coalescence induced rapid decay of adatom and vacancy islands on Cu (111), *Surf. Sci.* 441 (1999) 391–398.
- [16] G. Ehrlich, F.G. Hudda, Atomic view of surface self-diffusion: tungsten on tungsten, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 1039–1049.
- [17] G. Ehrlich, Atomic displacements in one-and two-dimensional diffusion, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 1050–1055.
- [18] R.L. Schwoebel, E.J. Shipsey, Step motion on crystal surfaces, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 3682–3686.
- [19] J.W. Evans, M.C. Bartelt, Nucleation and growth in metal-on-metal homoepitaxy: Rate equations, simulations and experiments, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 12 (1994) 1800–1808.

- [20] W.L. Chan, E. Chason, Making waves: kinetic processes controlling surface evolution during low energy ion sputtering, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 121301.
- [21] C. Busse, C. Polop, M. Müller, K. Albe, U. Linke, T. Michely, Stacking-fault nucleation on Ir (111), *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 56103.
- [22] J. Repp, G. Meyer, K.-H. Rieder, P. Hyldgaard, Site determination and thermally assisted tunneling in homogenous nucleation, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 206102.
- [23] A. Götzhäuser, G. Ehrlich, Atom movement and binding on surface clusters: Pt on Pt (111) clusters, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 1334–1337.
- [24] M. Giesen, H. Ibach, Homoepitaxial growth on nominally flat and stepped Cu (111) surfaces: island nucleation in fcc sites vs. hcp stacking fault sites, *Surf. Sci.* 529 (2003) 135–143.
- [25] A. Hassani, A. Makan, K. Sbiaai, A. Tabyaoui, A. Hasnaoui, The influence of the surface orientation on the morphology during homoepitaxial growth of Nickel by molecular dynamics simulation, *Surf. Rev. Lett.* 24 (2017) 1750019.
- [26] A.F. Voter, J.D. Doll, Transition state theory description of surface self-diffusion: Comparison with classical trajectory results, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 5832–5838.
- [27] Y. Mishin, M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos, A.F. Voter, J.D. Kress, Structural stability and lattice defects in copper: Ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 224106.
- [28] S.I. Shah, G. Nandipati, A. Kara, T.S. Rahman, Self-diffusion of small Ni clusters on the Ni (111) surface: A self-learning kinetic Monte Carlo study, *Phys. Rev. B.* 88 (2013) 35414.
- [29] M. Giesen, H. Ibach, Step edge barrier controlled decay of multilayer islands on Cu (111), *Surf. Sci.* 431 (1999) 109–115.
- [30] Y. Li, A.E. DePristo, Predicted growth mode for metal homoepitaxy on the fcc (111) surface, *Surf. Sci.* 351 (1996) 189–199.
- [31] K. Haug, T. Jenkins, Effects of hydrogen on the three-dimensional epitaxial growth of Ni (100),(110), and (111), *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 10017–10023.
- [32] P.J. Feibelman, Accelerated mound decay at adjacent kinks on Cu (1 1 1), *Surf. Sci.* 478 (2001) L349–L354.
- [33] S.J. Liu, H. Huang, C.H. Woo, Schwoebel-Ehrlich barrier: from two to three dimensions, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 3295–3297.
- [34] S. Plimpton, Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, *J. Comput. Phys.* 117 (1995) 1–19.
- [35] A. Stukowski, Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 18 (2009) 15012.
- [36] J.C. Hamilton, Magic size effects for heteroepitaxial island diffusion, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 885–888.
- [37] J.C. Hamilton, M.S. Daw, S.M. Foiles, Dislocation mechanism for island diffusion on fcc (111) surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 2760–2763.
- [38] V. Chirita, E.P. Münger, J.E. Greene, J.-E. Sundgren, Cluster diffusion and surface morphological transitions on Pt (111) via reptation and concerted motion, *Thin Solid Films.* 370 (2000) 179–185.
- [39] A. Hassani, A. Makan, K. Sbiaai, A. Tabyaoui, A. Hasnaoui, Molecular dynamics study of growth

- and interface structure during aluminum deposition on Ni (1 0 0) substrate, *Appl. Surf. Sci.* 349 (2015) 785–791.
- [40] P.J. Feibelman, Interlayer self-diffusion on stepped Pt (111), *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 168–171.
- [41] E.P. Münger, V. Chirita, L. Hultman, J.E. Greene, Adatom/vacancy interactions and interlayer mass transport in small two-dimensional Pt clusters on Pt (111), *Surf. Sci.* 539 (2003) L567–L573.

Chapitre IV :

Croissance hétéroépitaxiale du  
composé intermétallique

$L1_2$ -Ni<sub>3</sub>Al sur Ni

## IV.1. Introduction

Les superalliages à base de nickel ayant une structure ordonnée  $L1_2$  ont attiré une attention particulière au cours de ces dernières décennies grâce à leurs propriétés structurales et mécaniques [1,2]. Les propriétés mécaniques de ces superalliages à hautes températures, sont fortement dérivées de la conception des compositions chimiques et des microstructures [3,4]. Par exemple, Wehner et ses collaborateurs [5] ont déposé une couche d'aluminium de  $12\text{\AA}$  d'épaisseur sur un substrat de Ni(100) à 300K par la méthode de l'ultravide couramment appelé en anglais (vacuum method). Après un recuit à 1150K, ils ont aperçu la croissance d'un film mince de  $Ni_3Al$  dans le plan (100) parallèle à la surface (100) du substrat. Dans une première étude concernant la croissance des alliages Ni-Al, Le Pévédic et al. [6] ont trouvé que la phase  $Ni_3Al$  peut être obtenue directement par dépôt de Al sur Ni(111) à 750K, mais sa qualité cristalline est faible et la couche déposée est probablement formée de grains allongés dans les directions  $[11\bar{2}]$ . Ils ont également constaté que la teneur en Al des couches minces de  $Ni_3Al$  formées se dissout généralement dans la substance au-dessus de 800K. Cependant, une petite quantité d'Al reste ségrégée à la surface. Dans une deuxième étude [7], ces auteurs ont montré une transition au-delà d'une épaisseur critique du dépôt (environ 4.5 ML de Al) séparant deux types des "états métastables" de la couche alliée. En effet, pour un dépôt au-dessus de l'épaisseur critique, l'alliage est formé de couches épitaxiales  $L1_2 Ni_3Al$  s'étendant jusqu'à la surface. Dans ce cas, l'alliage est constitué de deux parties : Premièrement, une sous-couche interfaciale d'un  $L1_2-Ni_3Al$  épitaxiale est formée, puis une surcouche de  $B_2-NiAl$  avec la relation épitaxiale  $NiAl(110) \parallel Ni(111)$  et  $NiAl[001] \parallel Ni[110]$ . Thompson et ses collaborateurs [8] ont étudié l'évolution microstructurale des couches minces de Ni-25Al ( $Ni_{0.75}Al_{0.25}$ ) déposées par pulvérisation. Ils ont trouvé que le film déposé sur un substrat de Si non chauffé a une morphologie de croissance en colonne très texturée et constitué d'un mélange de phases métastables. Ils ont ajouté que le film déposé à  $200^\circ\text{C}$  a une microstructure non texturée recristallisée constituée de grains d'une phase  $Ni_3Al$  partiellement ordonnée, tandis que des grains plus grands, ordonnés à longue distance, de la phase  $L1_2-Ni_3Al$  ont été observés dans le film à des températures de dépôt plus élevées ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ).

Par ailleurs, les mécanismes de diffusion liés à la formation de ces différentes phases sont certainement complexes et très difficiles à déterminer expérimentalement, comme indiqué dans la ref. [6]. Aujourd'hui, la simulation par dynamique moléculaire constitue l'un des outils puissants qui peut remédier à l'insuffisance de l'expérience et d'investiguer efficacement les mécanismes étudiés expérimentalement [9–11]. Dans ce contexte, des travaux antérieurs ont été l'objet d'investigations qui ont marqué le domaine. Par exemple, les travaux expérimentaux de

Shutthanandan et al. [12] ont été consacré à la formation d'alliage à l'interface Ni-Al pour les films de nickel déposés sur la surface Al(110) à la température ambiante. Cette étude a montré qu'un composé de type NiAl s'est formé pour les deux premières couches déposées (2ML), tandis qu'un composé Ni<sub>3</sub>Al est apparu entre les couches 2 et 8. Dans une structure non stœchiométrique de Ni<sub>3</sub>Al, les coefficients de diffusion de Ni et Al dépendent fortement de la concentration de Ni à basses températures, mais ils sont faiblement dépendants de la composition à hautes températures [13]. Une autre étude a conclu que l'alliage NiAl est instable dans la phase L1<sub>0</sub> et tend vers la structure B2 [14]. Les auteurs ont suggéré que la stabilité de L1<sub>0</sub> sera améliorée dans le cas de la stœchiométrie de Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>. Zhang et al [15] ont affirmé que la faible barrière de migration permet à l'atome d'Al qui s'installe dans le site de Ni (antisite) de migrer facilement vers le site voisin le plus proche, pendant ce temps sa présence peut activer le déplacement des atomes de Ni environnants. Pour surmonter la barrière énergétique du site normal vers l'antisite, l'atome d'Al a besoin d'environ 1 eV. Néanmoins, l'atome d'Al n'aura besoin que de 0.2eV pour le chemin inverse [16]. Cela signifie que la probabilité de créer un antisite de type Al est très faible. Lee et al [17] ont étudié l'influence de la température du substrat et de l'énergie d'incidence sur la structure de l'interface pendant le dépôt de Ni sur Al(001). Ils ont constaté que malgré la faible énergie d'incidence de 0.1eV à la température ambiante, deux composés intermétalliques NiAl (B2) et Ni<sub>3</sub>Al (L1<sub>2</sub>) stables ont été formés dans la région de l'interface. D'autres études ont concerné le calcul des énergies. Par exemple, Foiles et Daw [18] ont fait valoir que l'énergie nécessaire pour former une lacune sur les sites de Ni est inférieure à celle des sites Al, et que les énergies de formation des deux antisites sont comparables. Malgré les efforts d'expérimentation et de simulation, les mécanismes de croissance et les phases Ni-Al formées demeure toujours en débat et doivent faire l'objet d'investigations plus approfondies pour être élucidés. Dans ce chapitre, un nouveau scénario de dépôt a été envisagé afin d'étudier les potentialités de formation du composé intermétallique Ni<sub>3</sub>Al sur les surfaces Ni(001), Ni(110) et Ni(111). L'influence de certains paramètres, tels que l'orientation du substrat, la température et l'énergie d'incidence, a également été prise en compte.

## IV.2. Préparation du substrat

Le potentiel (EAM) pour le système Ni-Al développé par Pun et Mishin [19] a été utilisé. Ce potentiel a montré une bonne précision et un accord raisonnable avec les données expérimentales et *ab-initio* pour la stabilité de phases dans le diagramme de phase Ni-Al. Trois substrats correspondant à des boîtes de Ni en FCC de tailles (70.4 Å × 70.4 Å × 70.4 Å), (79.65 Å × 70.4 Å × 89.60 Å) et (68.98 Å × 69.69 Å × 79.26 Å) ont été préparés avec les orientations (001), (110) et (111), respectivement. Un atome de Ni est déposé après chaque 1ps et un atome d'Al est déposé après chaque 3ps. Ce scénario de dépôt correspond à un rapport Ni:Al de 3:1 et à un taux de dépôt

total de 1.33 atome/*ps* (0.25*nm/ns*). Une étude récente a montré qu'en général, des taux de dépôt inférieurs à (3*nm/ns*) entraîneraient une croissance cristalline [20]. Les autres paramètres de la simulation sont les mêmes que ceux du paragraphe III.3.1 et de la Figure (III.5).

#### IV.2.1. Résultats et discussion

Les résultats ont montré que les films obtenus sur les trois surfaces (001), (110) et (111) ont une structure cristalline désordonnée comme illustré dans la figure (IV.1) et qui sera prouvée prochainement sur les deux figures (IV.2 et IV.4). Pour cela, nous allons procéder par la suite à une analyse détaillée de la structure de ces films avec des méthodes d'analyse, telles que la fonction de distribution radiale, la coordination et l'analyse en proches voisins communs (CNA).

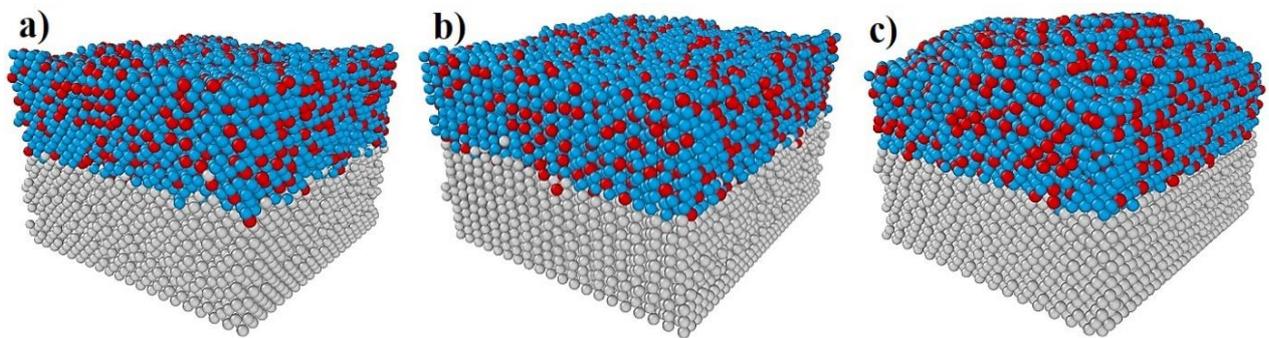


Figure IV.1 : Films déposés Ni-Al après 8 ns (correspondant à 8000 atomes de Ni et 2666 atomes d'Al) avec une énergie d'incidence de 0.06 eV : a) sur le substrat Ni(001) ; b) sur le substrat Ni(110) ; c) sur le substrat Ni(111) - Le bleu définit les atomes déposés

#### IV.2.2. Méthodes d'analyses : fonction de distribution radiale

L'analyse structurale des configurations atomiques obtenues à partir de simulation de dynamique moléculaire est généralement effectuée grâce à la fonction de corrélation de paires ou fonction de distribution radiale  $g(r)$ . Cette fonction, décrit la manière avec laquelle la densité de la matière voisine varie en fonction de la distance par rapport à un point donné. Il donne les informations concernant la fréquence à laquelle certaines distances apparaissent. Comme pour le profil de diffraction des rayons X (DRX), pour une structure cristalline, on peut observer de forts pics sur son graphique (RDF : Radial Distribution Function), indiquant certaines distances interatomiques fréquemment présentes dans la structure. Elle est calculée en comptant le nombre de paires d'atomes entre des intervalles de séparation donnés. Les résultats peuvent être transformés en densité moyenne des atomes en fonction de la distance. L'expression générale pour calculer la RDF  $G(r)$  est :  $G(r) = 4\pi r(\rho(r) - \rho(0))$

Où  $\rho(r)$  est la densité des atomes à la distance  $r$  et  $\rho(0)$  est la densité globale des atomes. La transformée de Fourier appropriée des données d'intensité de la DRX donne la RDF. Alors que la

courbe DRX donne le nombre d'intensité en fonction de l'angle de balayage  $2\theta$  (et la distance interatomique  $d$  selon la loi de Bragg), sa transformée de Fourier donne la fréquence à laquelle une certaine distance interatomique peut apparaître dans l'échantillon.

### IV.2.3. Structure du film déposé

La Figure (IV.2) montre l'analyse des voisins communs (CNA) des films déposés à 1000K sur les surfaces (001), (110) et (111), les résultats sont présentés dans le tableau (IV.1) qui montre, pour les deux éléments Al et Ni, que le taux de cristallisation est relativement élevé pour les trois surfaces. Alors que la cristallisation ne se fait que par la structure FCC sur les surfaces (001) et (110) avec un taux d'environ 78%, elle s'est manifestée par la coexistence des deux structures FCC et HCP sur la surface (111) avec des taux de cristallisation de 72% et 5.3% pour Ni, 70.1% et 5.9% pour Al, respectivement. La coexistence des structures FCC et HCP a également été signalée dans notre travail précédent [21], lors de la croissance homoépitaxiale du cuivre. Cette coexistence peut être attribuée à la faible différence d'énergie entre les structures FCC et HCP, qui consiste en un défaut d'empilement. Ce résultat ne correspond pas à celui trouvé par Wu et al [22] où les auteurs ont revendiqué une structure non cristalline (ou une faible fraction de structure cristalline) de Ni-Al sur Ni(001) à 300K et une énergie d'incidence élevée. Ils ont également constaté que la structure du film obtenu contient un nombre non négligeable de lacunes. Cette différence est principalement attribuée à la haute température (1000K) utilisée dans le présent cas, ce qui favorise la formation de la phase cristalline grâce à l'énergie thermique permettant d'activer les processus de diffusion nécessaires pour former le cristal. Par conséquent, le dépôt mixte d'Al et de Ni nécessite une température plus élevée au détriment de l'énergie d'impact.

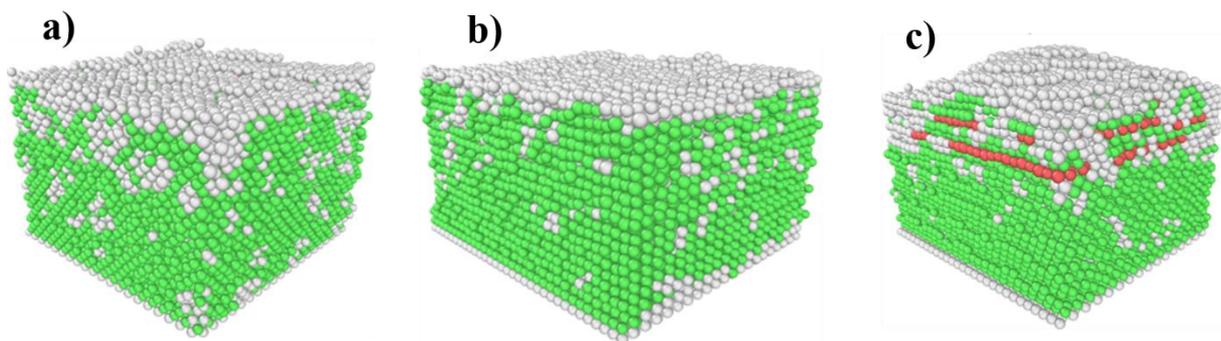


Figure IV.2 : Analyse des voisins communs (Common Neighbors analysis) pour les films déposés sur les substrats : a) Ni(001) ; b) Ni(110) ; c) Ni(111).

Tableau IV.1 : Structure cristalline pour les surfaces (001), (110) et (111) calculée par l'analyse des voisins communs (CNA) pour chaque élément Ni et Al après 8ns.

Structure		Other (%)	FCC (%)	HCP (%)	BCC (%)
(001)	Ni	21	78.6	0	0.2
	Al	22.2	77.4	0	0.3
(110)	Ni	20.7	79	0	0.1
	Al	20.5	78.4	0	0.1
(111)	Ni	22	72	5.3	0.3
	Al	22.8	70.9	5.9	0.4

La fonction de corrélation de paires  $g(r)$ , est utilisée pour analyser la structure du film déposé. Le résultat de ladite fonction est présenté sur la figure (IV.3) qui montre clairement la nature cristalline du film déposé mise en évidence par les pics observés au-delà des ordres de court et moyen terme. Nous avons également observé que le film déposé présente des structures cristallines avec une différence remarquable. Cette différence se manifeste dans l'intensité des pics  $g(r)$ . En effet, les pics  $g(r)$  enregistrés pour le film déposé sur la surface (110) sont plus serrés par rapport aux autres, notamment ceux mis en évidence par le zoom. Par conséquent, la surface (110) peut être considérée comme une orientation mieux adaptée pour déposer un film ordonné FCC que les autres surfaces. De plus, en comparant les courbes  $g(r)$  des films déposés sur les trois surfaces à celles des structures idéales de Ni<sub>3</sub>Al (L1<sub>2</sub>) et NiAl (B2) à une température de 1000K, on a constaté que les trois films déposés ont tendance à suivre la fonction  $g(r)$  totale de la phase idéale L1<sub>2</sub>-Ni<sub>3</sub>Al avec un meilleur accord pour le film déposé sur la surface (110), manifesté par la plus forte intensité forte des pics. Par contre, ces trois films déposés ont des structures différentes de celle de la phase NiAl, ce qui se manifeste par le décalage entre les pics de la courbe  $g(r)$  de NiAl et ceux des films déposés. Cet effet peut être attribué au rapport atomique que nous avons pris dans la présente simulation.

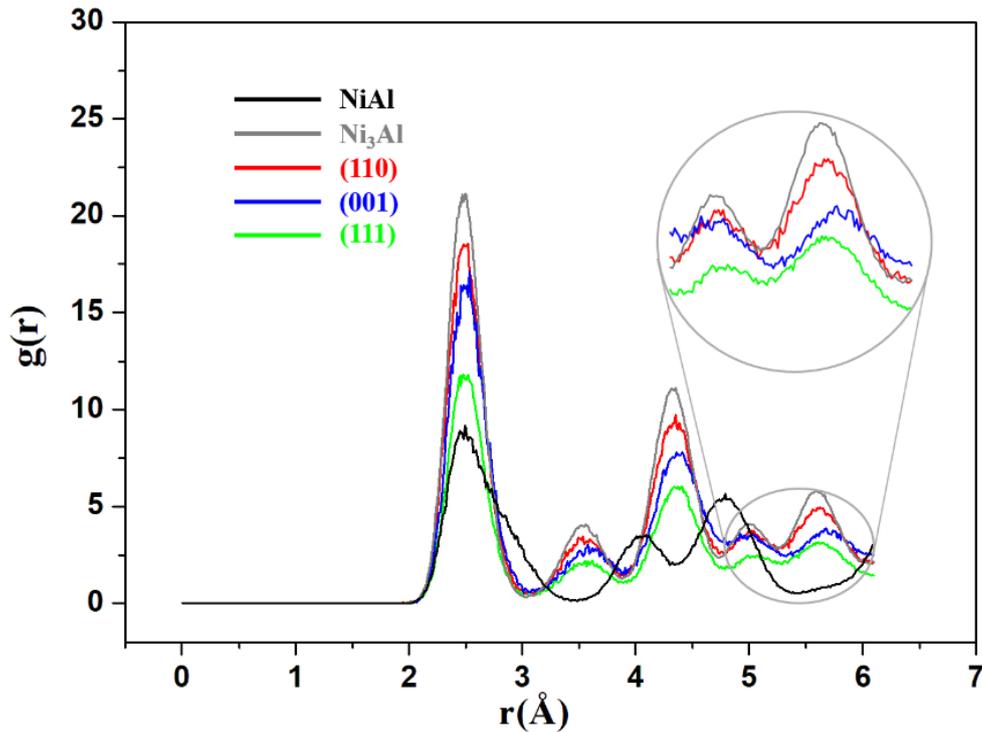


Figure IV.3 : Fonction de corrélation de paires,  $g(r)$ , pour les films déposés à 1000K et 0.06 eV sur les surfaces (001), (110) et (111) avec celles des structures idéales  $L1_2-Ni_3Al$  et  $B2-NiAl$  tracées pour comparaison.

#### IV.2.4. Structure idéale $L1_2-Ni_3Al$

Dans une structure idéale  $L1_2-Ni_3Al$  [23], les atomes d'Al occupent les sommets du cube, tandis que les atomes de Ni occupent les centres des faces, comme le montre la figure (IV.4a). Chaque atome de Ni est entouré par 8 atomes de Ni et 4 atomes d'Al, mais chaque atome d'Al a 12 atomes de Ni voisins. La structure idéale du  $Ni_3Al$  telle qu'elle apparaît le long des surfaces (001), (110) et (111) est représentée respectivement dans les figures (IV.4b, c et d).

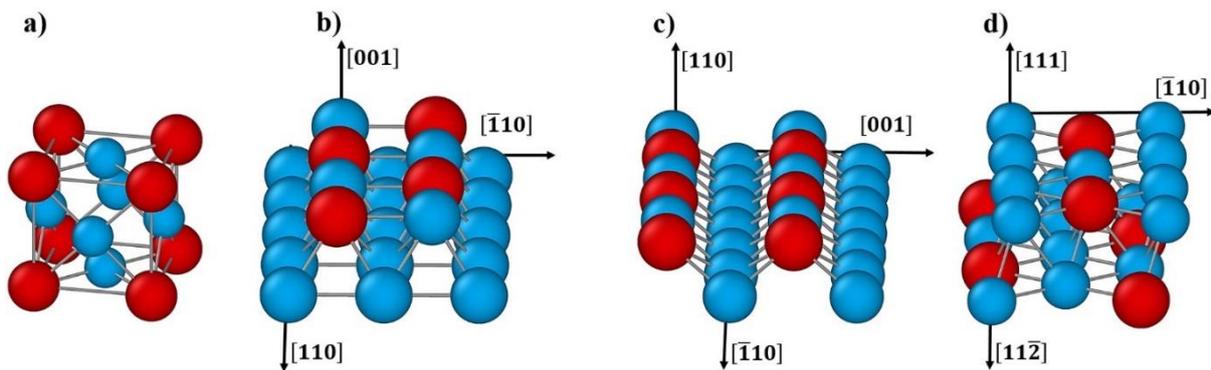


Figure IV.4 : Différentes configurations de la structure  $L1_2-Ni_3Al$  : a) cellule  $L1_2-Ni_3Al$  idéale ; b) surface (001) ; c) surface (110) ; d) surface (111). Les atomes de Ni sont en bleu et ceux de Al en rouge.

## IV.2.5. Paramètre d'ordre chimique à courte portée

### IV.2.5.1. Effet de l'orientation de la surface

En plus de la fonction  $g(r)$ , les films déposés ont été analysés au moyen d'un paramètre d'ordre chimique à courte portée (SRO), noté  $\eta$ , pour comprendre les mécanismes de croissance. Selon Ramakrishnan et Sankarasubramanian [24], ce paramètre SRO est donné par  $\eta = \frac{\langle N_{Ni}^{Al} \rangle - 9}{3}$ ,  $\langle N_{Ni}^{Al} \rangle$  est le nombre moyen d'atomes de Ni entourant un atome d'Al dans la première sphère de coordination. Cette définition garantit que  $\eta = 1$  pour la phase parfaitement ordonnée  $L1_2$ -Ni<sub>3</sub>Al et  $\eta = 0$  pour celle qui est complètement désordonnée. Ainsi, un déplacement de l'atome d'Al vers le site le plus proche créera un désordre dans la structure ordonnée [25].

La figure (IV.5) montre le paramètre  $\eta$ , en fonction du nombre de couches déposées sur les surfaces (001), (110) et (111). Le paramètre  $\eta$  fluctue autour d'une valeur de 0.62 pour la surface (110), alors qu'il oscille autour de 0.52 pour les surfaces (001) et (111). Malgré l'ordre satisfaisant observé au sein du film formé, l'utilisation du paramètre SRO est insuffisante, pour avoir une idée précise de sa structure chimique. Pour compléter cette étude, nous avons calculé le pourcentage des atomes d'Al dans chaque couche déposée et tracé un profil de concentration du film déposé.

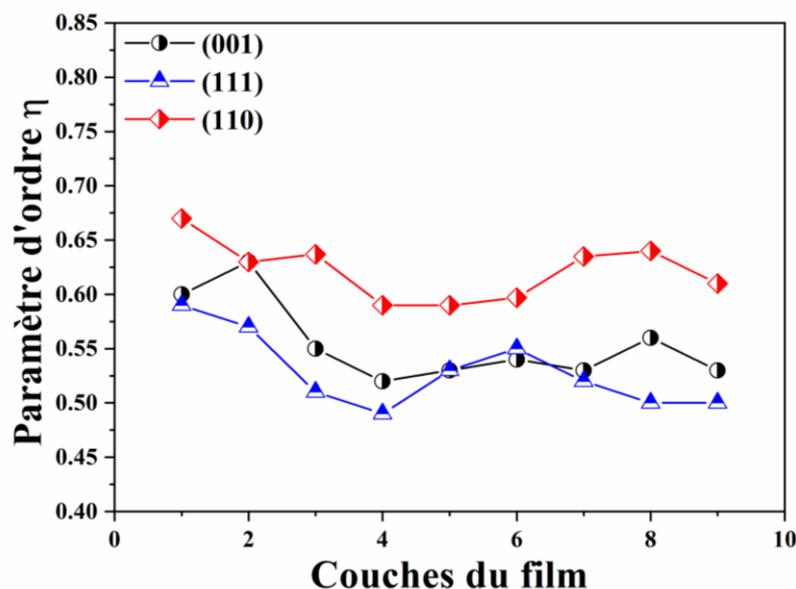


Figure IV.5 : Paramètre  $\eta$ , en fonction du nombre de couches déposées sur les surfaces (001), (110) et (111).

La figure (IV.6), illustre le pourcentage total d'Al dans chaque couche déposée sur les surfaces (001), (110) et (111). Pour les trois surfaces, chaque couche déposée contient environ 25% d'Al. Ce pourcentage est en accord avec l'arrangement des atomes imposé par la surface (111) pour former la structure Ni<sub>3</sub>Al (figure (IV.4d)). Cependant, pour les couches déposées sur les surfaces

(001) et (110), deux couches successives doivent contenir respectivement 50% et 0% d'atomes d'Al alternés pour former la structure  $\text{Ni}_3\text{Al}$  comme indiqué dans la figure (IV.4b et c). En effet, la distribution des atomes d'Al déposés peut potentiellement former le monocristal de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  avec plus de défauts antisites de Ni [26]. La présence des défauts antisites de Ni joue un rôle important dans l'accélération de la diffusion de Al [8]. Par conséquent, un phénomène de pénétration de Al dans le substrat est apparu. Un taux de pénétration de 8%, 20% et 3% d'Al est enregistré pour les surfaces (001), (110) et (111), respectivement. Pour la surface (110), le taux de pénétration relativement élevé de Al dans les sous-couches peut favoriser la formation de la phase  $\text{Ni}_3\text{Al}$  par différents mécanismes qui seront discutés dans la suite.

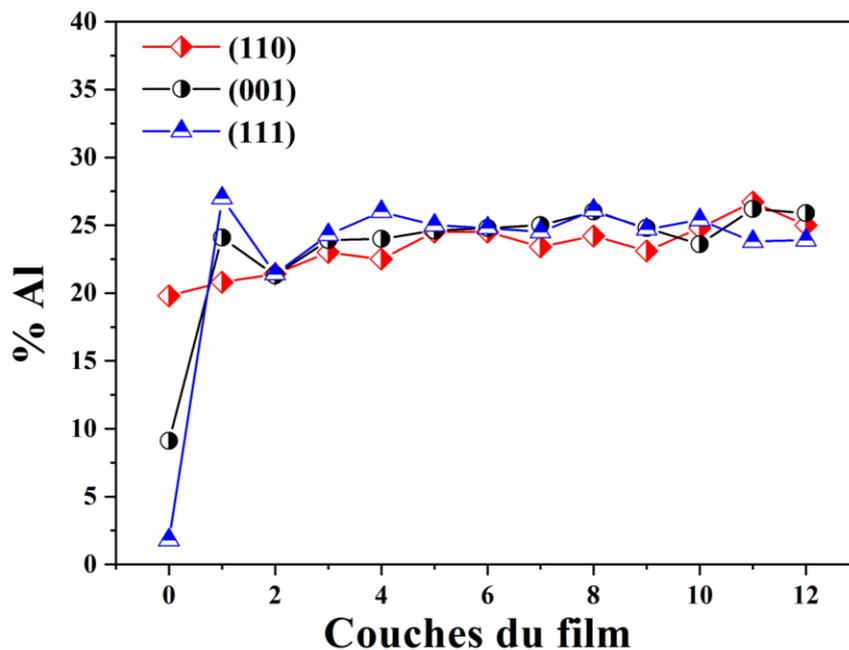


Figure IV.6 : Pourcentage total d'atomes d'Al dans chaque couche déposée sur les surfaces (001), (110) et (111).

La figure (IV.7) donne plus de détails sur l'arrangement atomique le long de la surface (110). Prenons par exemple les couches L(3) et L(4) qui sont deux couches successives déposées sur cette surface. Le côté droit de la figure (partie indiquée par le rectangle pointillé noir) illustre deux rangées de la couche L(4) contenant environ 50% d'Al par-dessus deux autres rangées de la couche L(3), qui ne contient presque pas d'atomes d'Al. Selon la figure (IV.4c), cet arrangement correspond clairement à la structure ordonnée  $L1_2\text{-Ni}_3\text{Al}$ . À l'inverse, dans la partie gauche de la même figure (partie indiquée par le rectangle pointillé jaune), il y a deux rangées de la couche L(4) presque sans Al au-dessus de deux rangées de couche L(3), qui contiennent environ 50% d'atomes d'Al, ce qui correspond également à la phase  $L1_2\text{-Ni}_3\text{Al}$  mais décalée d'un demi-plan. Ainsi, pour chaque combinaison de deux couches alternées, on trouve 25 % d'Al et 75 % de Ni. Cette constatation

explique que la répartition de l'Al dans les couches déposées à la surface (110) a effectivement conduit à la formation de la structure  $Ni_3Al$  localement.

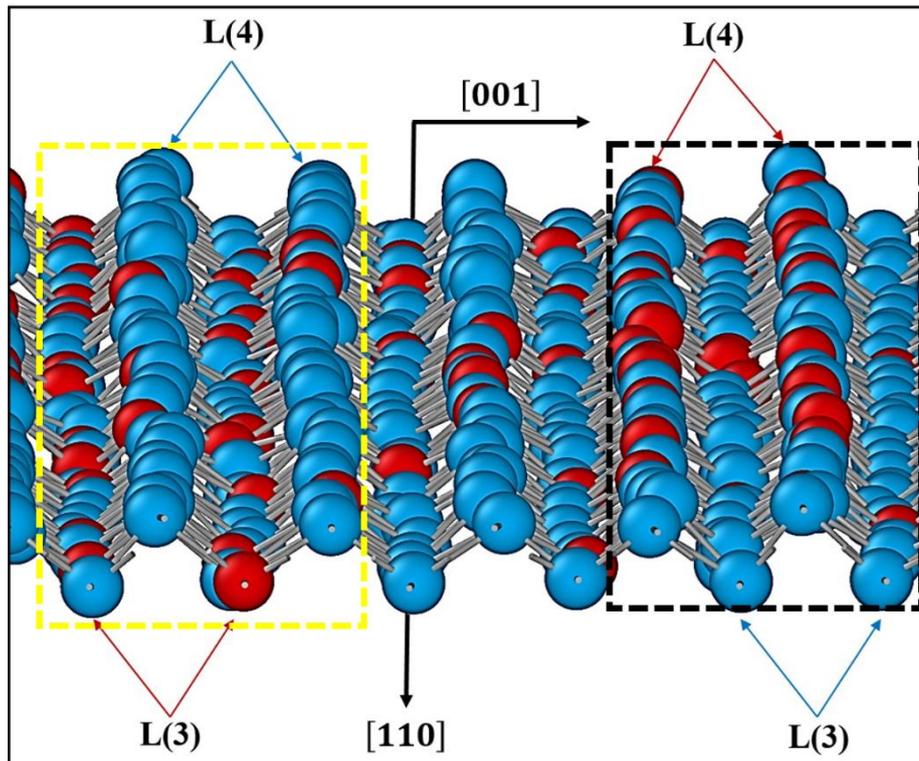


Figure IV.7 : Image instantané montrant la structure atomique des couches L(3) et L(4) sur la surface (110) mettant en évidence la formation de la structure  $Ni_3Al$ .

Le phénomène de pénétration de l'aluminium mentionné dans la figure (IV.6) est détaillé à la figure (IV.8). D'après cette figure, il est clair que la pénétration de Al déposé dans le substrat oblige les atomes de Ni à monter du substrat vers le film formé. En particulier, la pénétration de Al a provoqué l'ascension de 3% de Ni du substrat pour la surface (110), alors qu'elle n'a provoqué que l'ascension de 1% de Ni pour la surface (001). Pour la surface (111), seulement quelques atomes de Ni du substrat ont pu monter vers les couches déposées, mais cette ascension est limitée à la première couche déposée. Par exemple, plus de 48% des atomes de la première couche déposée sur Ni(110) proviennent des sous-couches. Ce mouvement vertical des atomes de Ni a entraîné un échange avec environ 28% d'Al et 20% de Ni déposé. En général, près de la moitié des atomes déposés subissent une migration verticale après le dépôt. Pour comprendre le mécanisme adopté par ces atomes pour diffuser verticalement, nous avons suivi la trajectoire de certains atomes appartenant au substrat le long de l'axe z, qui ont grimpé jusqu'au film formé et le résultat est présenté dans la figure (IV.9). Selon la hauteur de l'atome, chaque atome a suivi une trajectoire d'ascension progressive avec la croissance du film, après cela il se stabilise. Ce résultat explique que ces atomes n'ont pas connu de pénétration profonde pendant la croissance du film. Par conséquent, ces mécanismes d'ascension restent superficiels.

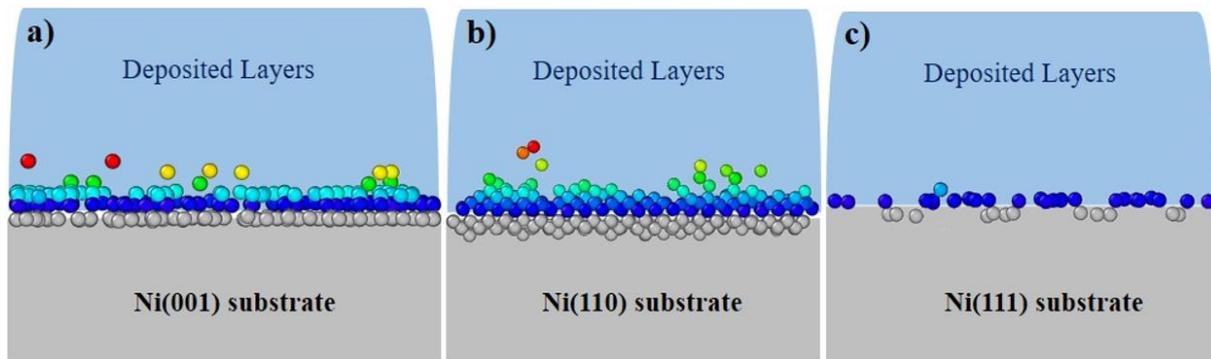


Figure IV.8 : Ascension des atomes de Ni du substrat vers les couches déposées : l'ascension est mise en évidence par des atomes colorés en fonction de leur hauteur ; les atomes pénétrés des couches déposées vers le substrat sont mis en évidence en gris.

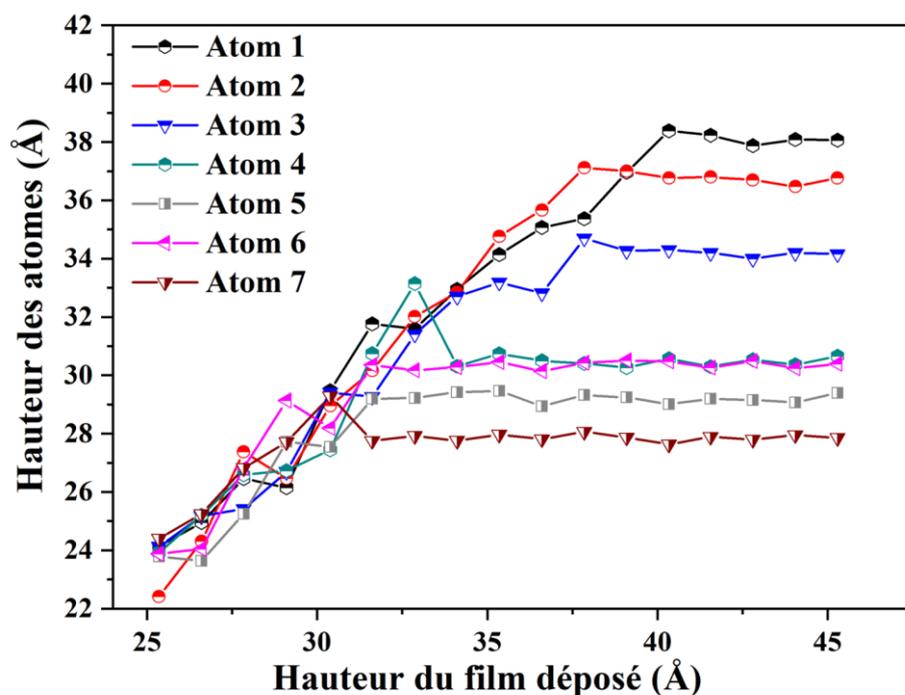


Figure IV.9 : Trajectoire suivant l'axe  $z$  de sept atomes qui appartiennent au substrat et qui ont grimpé jusqu'au film formé.

La figure (IV.10) illustre le mécanisme de formation de la structure du  $Ni_3Al$  sur la surface (110) par pénétration et réarrangement. Tout d'abord, un atome d' $Al_1$  déposé sur la couche superficielle pénètre dans la sous-couche. La pénétration est réalisée par un mécanisme d'échange, mais l'atome  $Al_1$  a sauté vers un site voisin d'un autre atome de  $Al_0$ , comme le montrent les figures (IV.10a et b). L'atome d' $Al_1$  pénétré remplace à peine l'atome de  $Ni_1$  (situation d'un antisite figure (IV.10b)), ce qui fait que le premier est soumis à une contrainte de compression due à la différence de taille entre les atomes de Ni et d'Al [27]. Ensuite, les atomes sous pression ( $Ni_0$ ,  $Al_1$  et  $Al_0$ ) effectuent un réarrangement par insertion de  $Ni_1$  suivie d'une ascension de  $Ni_0$  par un mécanisme d'échange (figure (IV.10c et d)), pour finir par réinsérer l'atome  $Al_1$  dans un site approprié. Ce

résultat est conforme à ce qui a été rapporté par [Zhu et al \[28\]](#) lors de leur étude sur l'ascension des adatoms sur les bords des marches et les facettes des surfaces en métal FCC (110). En effet, le mécanisme de réarrangement décrit ici est plus susceptible de se produire si l'atome d'Al antisite est proche d'un site vide [15]. Contrairement aux surfaces (001) et (111), les atomes déposés sur la surface (110) peuvent effectuer des mécanismes d'échange avec les atomes superficiels grâce aux espaces induits par les canaux existant sur cette surface [29]. Ces espaces peuvent favoriser l'agitation thermique des atomes des couches supérieures plus que ceux appartenant aux sous-couches. Cet effet peut être confirmé par l'analyse de l'amplitude des vibrations décrite par la suite.

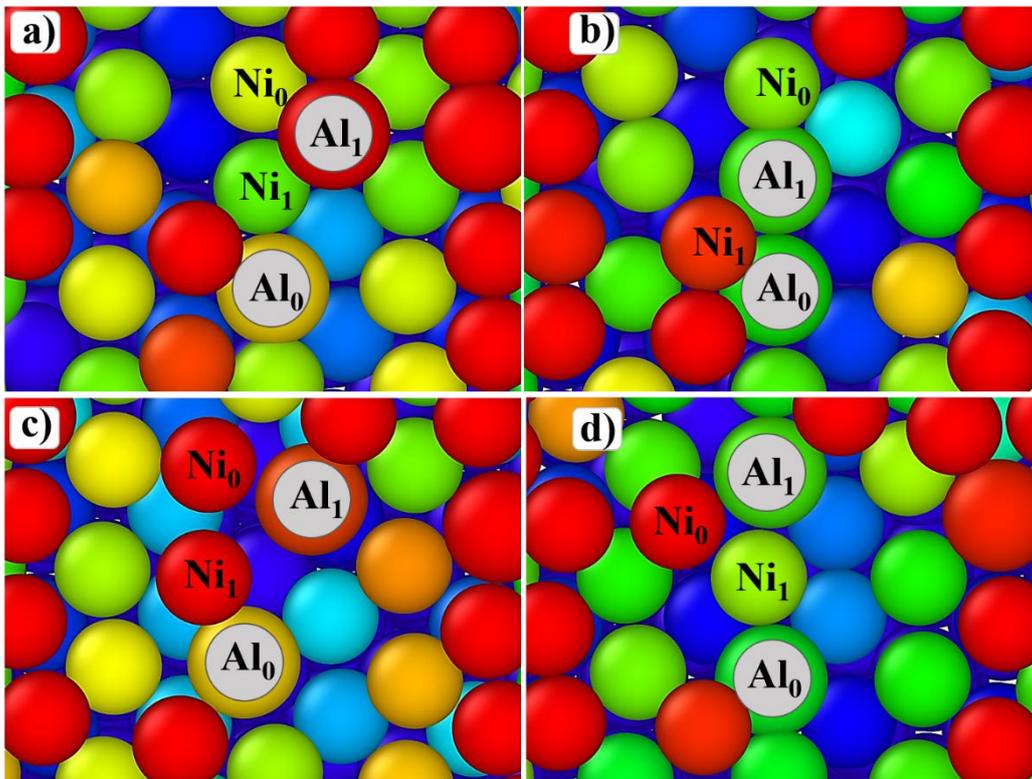


Figure IV.10 : Pénétration et réarrangement par des mécanismes d'échange sur la surface (110).

La figure (IV.11a) présente l'amplitude de vibration des atomes dans les trois directions cristallines correspondant aux substrats orientés (001), (110) et (111) jusqu'à une profondeur de huit couches. Dans les couches les plus profondes, les atomes vibrent avec une amplitude relativement faible dans les trois directions pour les trois surfaces (001), (110) et (111) ; alors que ces vibrations augmentent d'amplitude lorsqu'on s'approche de la surface. Cette augmentation est plus importante au niveau de la couche L(0) et surtout pour la surface (110). Sur la surface supérieure de ce substrat, la première forte vibration est enregistrée dans la direction [001] en raison des espaces induits par les canaux, tandis que la deuxième forte vibration est enregistrée dans la direction [110]. Cela peut entraîner une mobilité verticale soit par des mécanismes d'échange (les atomes 2 et 3 pénètrent dans les sous-couches par mécanisme d'échange), soit par des sauts vers

les couches supérieures (l'atome 1 saute vers la couche supérieure), comme le montrent les figures (IV.11 b et c). En plus de ce mécanisme d'ascension par saut direct, les atomes peuvent facilement monter par un mécanisme d'échange vers la couche supérieure de la surface (110) [28–32].

Par conséquent, pour le substrat (110), l'agitation thermique dans la couche supérieure est plus importante que dans les couches profondes. Comme le dépôt est effectué à une température de 1000K, la forte agitation thermique favorise les mécanismes d'échange, en particulier pour les couches supérieures du substrat. Ceci peut expliquer la pénétration d'une quantité importante d'atomes déposés dans la couche L(-1).

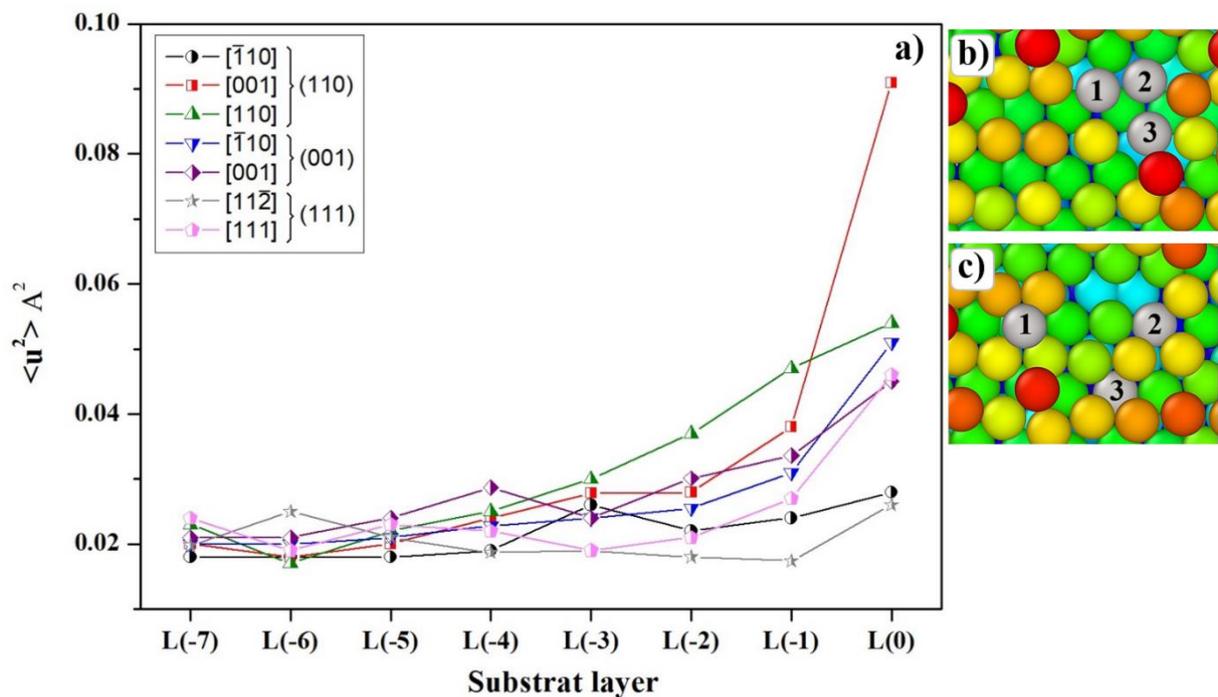


Figure IV.11 : a) Amplitude de vibration des atomes (001), (110) et (111) du substrat jusqu'à une profondeur de huit couches. b) et c) snapshot montrant le mécanisme d'ascension.

La figure (IV.12) montre la distribution des coordinations CN de Ni entourant les atomes d'Al pour les surfaces (001), (110) et (111). On observe que, sur les surfaces (110) et (001), plus de 40% des atomes d'Al sont entourés par 11 atomes de Ni et un atome d'Al, ce qui suggère la présence de la structure  $Ni_3Al$  avec un antisite Al. On observe aussi qu'environ 25% à 30% des atomes d'Al ont une coordination de 10, ce qui suggère la présence d'une phase  $Ni_5Al_3$ . Par ailleurs, dans le film (110), 23% des atomes d'Al ont une coordination de 12 prévoyant une structure  $L1_2$ - $Ni_3Al$  parfaite, alors que seulement 15% d'Al adopte la structure  $Ni_3Al$  sur les surfaces (111) et (001). Notons également que plus de 10% des atomes d'Al sont entourés par 9 atomes de Ni et 3 atomes d'Al (structure  $Ni_5Al_3$  avec un antisite Al) dans les couches déposées sur la surface (111), alors que seulement 5% de cette structure est formée dans le film déposé sur la surface (110). Finalement, la

structure  $NiAl$  (Al de 8-coordination) apparaît seulement dans la surface (111) et (001) avec un film de pourcentage inférieur à 3%.

En général, la surface (110) présente un potentiel plus important de former des phases  $Ni_3Al$  plutôt que  $Ni_5Al_3$ , par rapport aux surfaces (001) et (111). Sur la surface (110), le film formé contient 70% de structure  $Ni_3Al$ , dont 2/3 sont des antisites d'Al, et 30% de structure  $Ni_5Al_3$  dont 1/6 sont des antisites Al.

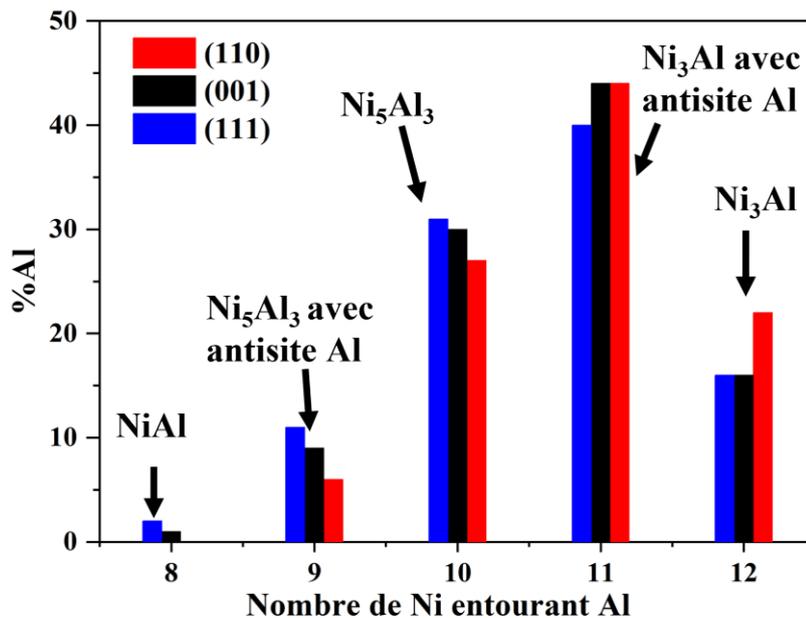


Figure IV.12 : Pourcentage d'atomes d'Al en fonction des atomes de Ni les entourant pour les surfaces (001), (110) et (111).

#### IV.2.5.2. Effets de la température et de l'énergie d'incidence

L'étude des effets de la température et de l'énergie d'incidence a été effectuée uniquement pour la surface (110) car elle semble être la plus adaptée à la croissance de la structure  $Ni_3Al$  comme indiqué précédemment.

La figure (IV.13) représente la fonction de distribution radiale  $g(r)$ , pour des films déposés à différentes températures (entre 500K et 1300K) et 0.06 eV sur la surface (110). Ce résultat montre que le film a une forme cristalline pour toutes les températures, bien que les 2<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> pics pour les températures élevées ne soient pas bien distingués en raison d'une importante agitation thermique. Cependant, le 3<sup>ème</sup> pic résiste fortement à l'augmentation de la température indiquant l'existence d'un certain ordre cristallin.

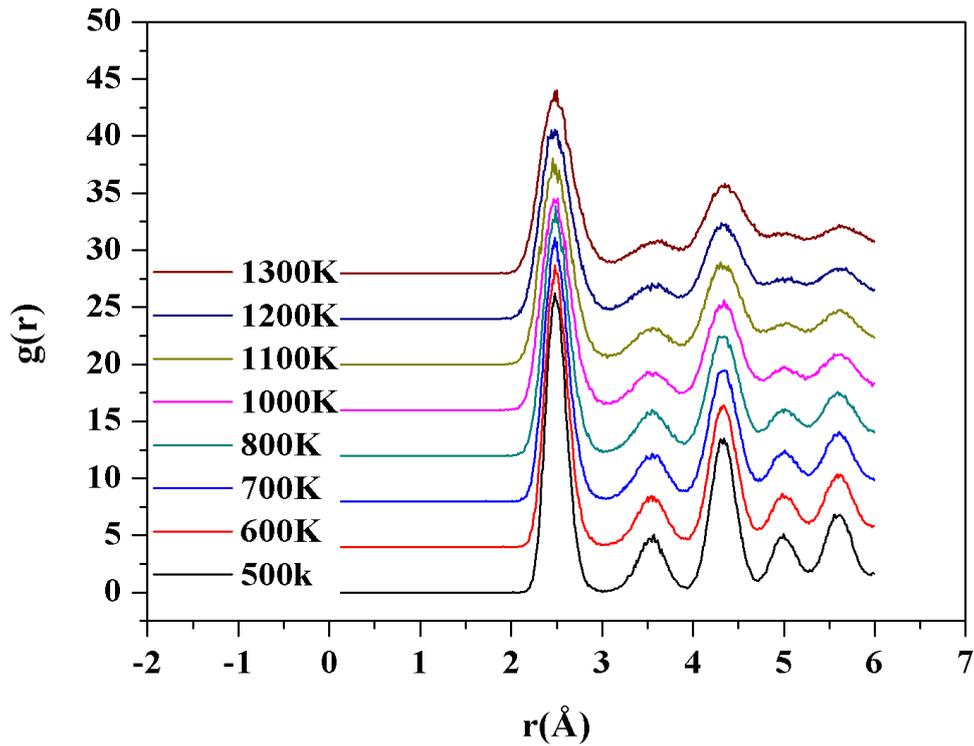


Figure IV.13 : Fonction de corrélation de paires,  $g(r)$ , pour les films déposés à différentes températures et 0.06 eV sur la surface (110).

La figure (IV.14) représente la variation du paramètre SRO du film déposé en fonction de la température et de l'énergie d'incidence. Selon cette figure, la courbe de  $\eta$  est caractérisée par trois modes d'évolution différents. À des températures inférieures à 600K,  $\eta$  reste légèrement bas avec une valeur d'environ 0.42. Dans la plage des températures comprises entre 600K et 1000K,  $\eta$  passe de 0.42 pour 600K à 0.62 pour 1000K. Pour les températures supérieures à 1000K,  $\eta$  augmente légèrement et se stabilise à environ 0.65. Par conséquent, les températures élevées favorisent la croissance de la structure  $Ni_3Al$  ordonnée. Cela confirme le résultat de [Thompson et al. \[8\]](#) qui ont suggéré que le dépôt à des températures supérieures à 400°C entraîne la formation d'une phase  $L1_2$  ordonnée dans les couches minces. Sur la figure (IV.14b), sur l'orientation (110) et à la température 1000 K on observe que le paramètre SRO diminue légèrement avec l'augmentation de l'énergie d'incidence. Nous suggérons que l'énergie d'incidence favorise la diffusion latérale, alors que la formation de la structure  $Ni_3Al$  nécessite des diffusions verticales et latérales.

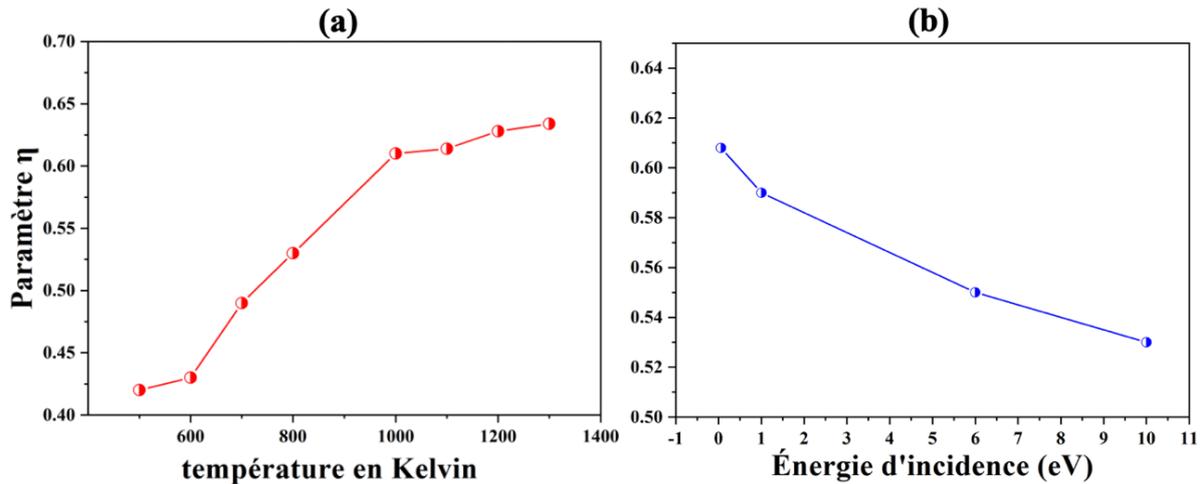


Figure IV.14 : Variation du paramètre  $\eta$  du film déposé en fonction de : a) la température et b) l'énergie d'incidence.

La figure (IV.15) présente la répartition du nombre de coordinations Al-Ni. D'après la figure, il est clair que le dépôt à 500 K favorise la formation des structures  $Ni_5Al_3$  et  $NiAl$  au lieu de  $Ni_3Al$ . En augmentant la température jusqu'à 1000 K, le taux de formation de  $Ni_5Al_3$  et de  $NiAl$  diminue, ce qui favorise la formation de  $Ni_3Al$ . Au-delà de 1000 K, une légère augmentation de la structure  $Ni_3Al$  est enregistrée avec l'absence de la structure  $NiAl$ .

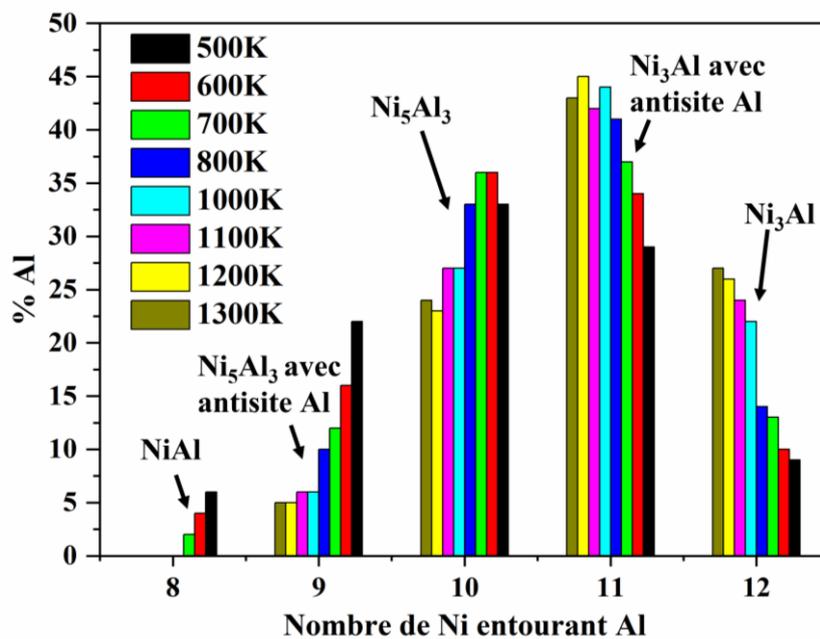


Figure IV.15 : Effet de la température sur le pourcentage d'atomes d'Al en fonction des atomes de Ni les entourant.

La figure (IV.16) représente la répartition des atomes de nickel autour d'aluminium en fonction d'énergie d'incidence. Il montre que l'augmentation de l'énergie d'incidence favorise la formation de structures  $Ni_5Al_3$  et  $NiAl$  au détriment de la structure  $Ni_3Al$ . La faible énergie d'incidence favorise la croissance de la phase  $Ni_3Al$  et élimine la structure  $NiAl$ .

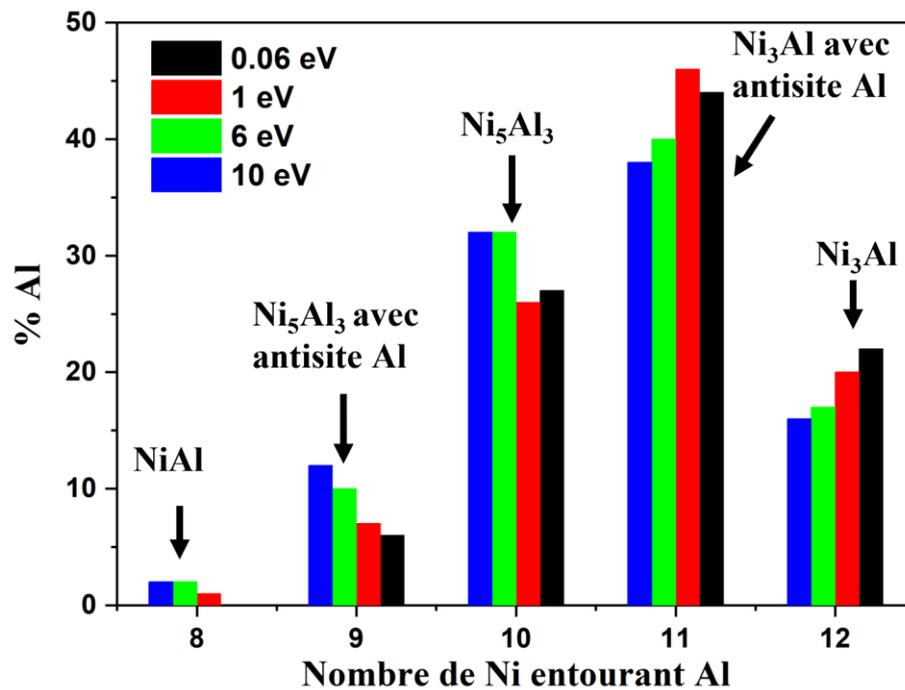


Figure IV.16 : effet de l'énergie d'incidence sur le pourcentage d'atomes d'Al en fonction des atomes de Ni les entourant.

### IV.3. Conclusion

Dans cette étude, le dépôt du mélange Ni:Al correspondant au rapport 3:1 sur les substrats Ni(001), Ni(110) et Ni(111) a été effectué à 1000K. Les résultats obtenus ont montré que le dépôt produit des couches minces avec un taux de cristallisation assez élevé pour les trois substrats. Cependant, la surface (110) pourrait générer le film le plus ordonné avec environ 78% de la structure FCC. En outre, le film formé sur cette surface a été analysé par le paramètre SRO,  $\eta$ , et a montré que ce paramètre peut atteindre  $\eta = 0.62$  pour la surface (110).

Un comptage rigoureux des atomes d'Al dans chaque couche déposée, a montré un phénomène de pénétration d'Al dans le substrat avec des taux de pénétration de 8%, 20% et 3% d'Al respectivement sur les surfaces (001), (110) et (111). Pour la surface (110), la pénétration relativement élevée de Al dans les sous-couches peut favoriser la formation de la structure  $Ni_3Al$  par des mécanismes d'échange. Pour le substrat de Ni(111), seuls quelques atomes de Ni ont pu monter vers les couches supérieures, mais cette ascension s'est limitée à la première couche déposée. Pour le substrat de Ni(110), une forte vibration des atomes a été enregistrée en raison de l'espace des canaux. Puisque le dépôt est effectué à 1000K, la forte agitation thermique a favorisé les mécanismes d'échange, en particulier pour les couches superficielles.

L'analyse de la coordination de l'Al a montré que la surface (110) présente un grand potentiel pour former plus de structures  $Ni_3Al$  que  $Ni_5Al_3$  contrairement aux surfaces (001) et (111). En

particulier, le film mince formé sur la surface (110) contient 70% de structure  $Ni_3Al$ , dont 2/3 contiennent des antisites d'Al, et 30% de structure  $Ni_5Al_3$  dont 1/6 avec des antisites d'Al.

Enfin, la température élevée et la faible énergie d'incidence augmentent la capacité de former la phase  $Ni_3Al$  et diminuent le potentiel de formation de structures  $NiAl$ .

## Références

- [1] A.J. Knowles, L. Reynolds, V.A. Vorontsov, D. Dye, A nickel based superalloy reinforced by both Ni<sub>3</sub>Al and Ni<sub>3</sub>V ordered-fcc precipitates, *Scr. Mater.* 162 (2019) 472–476.
- [2] D.-G. He, Y.C. Lin, Y. Tang, L. Li, J. Chen, M.-S. Chen, X.-M. Chen, Influences of solution cooling on microstructures, mechanical properties and hot corrosion resistance of a nickel-based superalloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 746 (2019) 372–383.
- [3] H. Peng, Y. Shi, S. Gong, H. Guo, B. Chen, Microstructure, mechanical properties and cracking behaviour in a  $\gamma'$ -precipitation strengthened nickel-base superalloy fabricated by electron beam melting, *Mater. Des.* 159 (2018) 155–169.
- [4] H.S. Mali, D.R. Unune, Machinability of nickel-based superalloys: an overview, *Ref.Mod. Mater. Sci. Mater. Eng.* (2017)
- [5] A. Wehner, Y. Jelizova, R. Franchy, Growth and oxidation of a Ni<sub>3</sub>Al alloy on Ni (1 0 0), *Surf. Sci.* 531 (2003) 287–294.
- [6] S. Le Pévédic, D. Schmaus, C. Cohen, Growth of Ni–Al alloys on Ni (1 1 1):(I) Formation of epitaxial Ni<sub>3</sub>Al from ultra-thin Al deposits, *Surf. Sci.* 600 (2006) 565–576.
- [7] S. Le Pévédic, D. Schmaus, C. Cohen, Growth of Ni–Al alloys on Ni (1 1 1), from Al deposits of various thicknesses:(II) Formation of NiAl over a Ni<sub>3</sub>Al interfacial layer, *Surf. Sci.* 601 (2007) 395–410.
- [8] G.B. Thompson, R. Banerjee, X.D. Zhang, P.M. Anderson, H.L. Fraser, Chemical ordering and texture in Ni–25 at% Al thin films, *Acta Mater.* 50 (2002) 643–651.
- [9] A. Hassani, A. Mekan, K. Sbiaai, A. Tabyaoui, A. Hasnaoui, The influence of the surface orientation on the morphology during homoepitaxial growth of Nickel by molecular dynamics simulation, *Surf. Rev. Lett.* 24 (2017) 1750019.
- [10] M. Karplus, J.A. McCammon, Molecular dynamics simulations of biomolecules, *Nat. Struct. Biol.* 9 (2002) 646–652.
- [11] M. Tahiri, S. Trady, A. Hasnaoui, M. Mazroui, K. Saadouni, K. Sbiaai, Structural properties of Al and TiAl<sub>3</sub> metallic glasses—An embedded atom method study, *Mod. Phys. Lett. B.* 30 (2016) 1650170.
- [12] V. Shutthanandan, A.A. Saleh, R.J. Smith, Alloy formation at the Ni–Al interface for nickel films deposited on Al(110) surfaces, *Surf. Sci.* 450 (2000) 204–226.
- [13] Y. Shi, G. Froberg, H. Wever, Diffusion of <sup>63</sup>Ni and <sup>114m</sup>In in the  $\gamma'$ -phase Ni<sub>3</sub>Al, *Phys. Status Solidi.* 152 (1995) 361–375.
- [14] S. Takizawa, S. Miura, T. Mohri, Structural stability of NiAl with the L10 structure and local lattice distortion in the Ni<sub>3</sub>Al alloy around excess Al atoms, *Intermetallics.* 13 (2005) 1137–1140.
- [15] X. Zhang, H. Deng, S. Xiao, J. Tang, L. Deng, W. Hu, First-principles calculation of self-diffusion coefficients in Ni<sub>3</sub>Al, *J. Alloys Compd.* 612 (2014) 361–364.
- [16] H. Schweiger, R. Podloucky, W. Wolf, W. Püschl, W. Pfeiler, First Principles Calculation of Cooperative Atom Migration in L1 2 Ni 3 Al, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 646 (2000) N5.11.1–N5.11.6.
- [17] S.-G. Lee, S.-P. Kim, K.-R. Lee, Y.-C. Chung, Atomic-level investigation of interface structure in Ni–Al multilayer system: molecular dynamics simulation, *J. Magn. Magn. Mater.* 286 (2005) 394–

- 398.
- [18] S.M. Foiles, M.S. Daw, Application of the embedded atom method to Ni<sub>3</sub>Al, *J. Mater. Res.* 2 (1987) 5–15.
- [19] G.P. Purja Pun, Y. Mishin, Development of an interatomic potential for the Ni-Al system, *Philos. Mag.* 89 (2009) 3245–3267.
- [20] X.W. Zhou, D.K. Ward, B.M. Wong, F.P. Doty, J.A. Zimmerman, G.N. Nielson, J.L. Cruz-Campa, V.P. Gupta, J.E. Granata, J.J. Chavez, High-fidelity simulations of CdTe vapor deposition from a bond-order potential-based molecular dynamics method, *Phys. Rev. B.* 85 (2012) 245302.
- [21] H. El Azrak, A. Hassani, F. Eddiai, M. Dardouri, M. Monkade, A. Arbaoui, K. Sbiaai, A. Hasnaoui, Investigation of fcc and hcp island nucleated during homoepitaxial growth of copper by molecular dynamics simulation, *Superlattices Microstruct.* 127 (2019) 118–122.
- [22] B. Wu, J. Zhou, C. Xue, H. Liu, Molecular dynamics simulation of the deposition and annealing of NiAl film on Ni substrate, *Appl. Surf. Sci.* 355 (2015) 1145–1152.
- [23] J. Pelleg, Fe group L1<sub>2</sub> and B2 structures, *Basic Comp. Superall.* (2018) 1–5.
- [24] R. Ramakrishnan, R. Sankarasubramanian, Crystal-melt kinetic coefficients of Ni<sub>3</sub>Al, *Acta Mater.* 127 (2017) 25–32.
- [25] K. Fujiwara, Z. Horita, Measurement of intrinsic diffusion coefficients of Al and Ni in Ni<sub>3</sub>Al using Ni/NiAl diffusion couples, *Acta Mater.* 50 (2002) 1571–1579.
- [26] D. Golberg, M. Demura, T. Hirano, Single crystal growth and characterization of binary stoichiometric and Al-rich Ni<sub>3</sub>Al, *J. Cryst. Growth.* 186 (1998) 624–628.
- [27] A. Hassani, A. Makan, K. Sbiaai, A. Tabyaoui, A. Hasnaoui, Molecular dynamics study of growth and interface structure during aluminum deposition on Ni (1 0 0) substrate, *Appl. Surf. Sci.* 349 (2015) 785–791.
- [28] W. Zhu, F.B. de Mongeot, U. Valbusa, E.G. Wang, Z. Zhang, Adatom ascending at step edges and faceting on fcc metal (110) surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 106102.
- [29] A. Hassani, A. Makan, K. Sbiaai, A. Tabyaoui, A. Hasnaoui, Incidence energy effect and impact assessment during homoepitaxial growth of nickel on (001), (111) and (110) surfaces, *Thin Solid Films.* 640 (2017) 123–133.
- [30] R. Ferrando, Correlated jump-exchange processes in the diffusion of Ag on Ag (110), *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 4195–4198.
- [31] F. Montalenti, R. Ferrando, Competing mechanisms in adatom diffusion on a channeled surface: Jumps versus metastable walks, *Phys. Rev. B.* 58 (1998) 3617–3620.
- [32] F. Montalenti, R. Ferrando, Leapfrog diffusion mechanism for one-dimensional chains on missing-row reconstructed surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 1498–1501.

Chapitre V :

Croissance hétéroépitaxiale du  
composé intermétallique

B2-NiAl sur Ni

## V.1. Introduction

Comme déjà présenté dans le chapitre précédent, les composés intermétalliques comme la structure  $L1_2$  du  $Ni_3Al$  et les structures B2 ou  $L1_0$  du  $NiAl$ , ont attiré beaucoup d'attention au cours de la dernière décennie grâce à leurs propriétés à hautes températures telles que leur faible densité, leur bonne résistance à l'oxydation ainsi que leurs conductivités thermomécanique et thermique élevées [1–6]. Ces propriétés rendent ces alliages attirants pour un large éventail d'applications techniques, dans les domaines de l'aérospatiale et des turboréacteurs. Plusieurs méthodes théoriques et expérimentales ont été utilisées pour étudier la croissance de ce type de matériaux et donner des informations concernant la diffusion atomique, la morphologie de la surface et la microstructure [7-9].

Dans ce contexte, Wu et al. [8] ont utilisé la dynamique moléculaire pour étudier le dépôt simultané des atomes Ni et Al sur le substrat Ni(001) et ont découvert que l'augmentation de l'énergie d'incidence peut entraîner l'inter-mélange entre les atomes déposés et le substrat, la destruction de la structure cristalline ordonnée du substrat à partir des atomes déposés et l'augmentation du contenu des lacunes et des porosités. Cependant, l'angle d'incidence a peu d'influence sur la rugosité de la surface (dans  $30^\circ$ ), sur le mélange et sur la destruction du substrat, seule la densité augmente avec l'augmentation de l'angle d'incidence. Après le recuit des films déposés, les surfaces deviennent plus lisses et plus homogènes, ordonnées et compactes. Zhong et al. [10] ont déposé avec succès des couches minces de NiAl à partir d'une cible composée de NiAl sur divers substrats. Les résultats révèlent la possibilité de produire des films minces NiAl de bonne qualité à partir d'une cible PVD composée de NiAl. Le paramètre du réseau de B2 de la structure  $\beta$ -NiAl riche en Ni est plus petit que celui de la structure stœchiométrique  $\beta$ -NiAl. La phase  $\beta$ -NiAl riche en Ni subit une transformation martensitique lors de son refroidissement. La martensite  $\beta'$ -NiAl a une structure  $L1_0$  quadratique avec des paramètres de réseau  $a = 0.381$  nm,  $c = 0.327$  nm et est maclée en interne sur le plan  $\{111\}$  et suivant la direction du maillage  $\langle 112 \rangle$  [10].

Tang et al. [11] ont étudié la diffusion des atomes Ni (ou Al) sur le cœur des nanoparticules d'Al (ou Ni), dans les deux cas, l'adatome diffuse rapidement sur la facette  $\{111\}$  et lentement sur la facette  $\{100\}$ . Les barrières ES calculées montrent que l'incorporation de l'atome de Ni dans le substrat en Al aux bords des marches  $\{111\} / \{111\}$  et  $\{111\} / \{100\}$  est favorable, et le processus inverse ne peut se produire qu'à des températures élevées.

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié les potentialités de formation du composé intermétallique  $Ni_3Al$  sur des surfaces en Ni par simulation de dynamique moléculaire. On a constaté que le dépôt produisait des films minces avec un taux de cristallisation assez élevé pour les trois orientations de substrat considérées, le film le plus ordonné étant noté dans le cas de la surface (110). En outre, cette surface favorise la formation de la structure  $Ni_3Al$  par le mécanisme d'échange. Dans ce chapitre nous

allons déposer NiAl avec un rapport de 1:1 afin d'étudier la cristallisation du film déposé ainsi que son interface avec le substrat et d'étudier l'effet de l'orientation et la température sur la formation du composé intermétallique NiAl, utilisant toujours la simulation de la dynamique moléculaire.

## V.2. Structures idéales de NiAl

Selon le diagramme de phase de Ni-Al, les superalliages NiAl se trouvent sous deux structures différentes, la première est la B2-NiAl (cubique centré, BCC) avec un paramètre de maille qui diffère légèrement entre l'expérience ( $a = 2.88\text{\AA}$ ) et la simulation par dynamique moléculaire en utilisant le potentiel de Mishin ( $a=2.83\text{\AA}$ ). Dans la structure B2-NiAl, les atomes de Ni occupent les sommets du cube tandis que les atomes de Al occupent les centres. La deuxième structure possible de NiAl est la structure  $L1_0$  ordonnée avec une constante de maille  $a = 3.63\text{\AA}$ . Dans cette dernière structure, les atomes de Al occupent les sommets du cube et deux centres des faces, tandis que les atomes de Ni occupent le reste des centres des faces (voir la figure (V.1). [12]. Afin d'illustrer les arrangements des atomes dans ces deux structures idéales ( $L1_0$  et B2), nous avons montré, sur la figure V.1, deux monocouches suivant les symétries (001), (110) et (111). Pour B2-NiAl, les différentes surfaces sont divisées en deux catégories car la structure de la surface dépend de l'orientation de la surface [13]. Si la somme des trois indices de surface  $b+k+l$  est un nombre pair, ce type de surface est de composition stœchiométrique, c'est-à-dire que chaque couche contient des quantités égales d'atomes de Ni et d'Al et possède une certaine terminaison, telle que la surface (110). Par ailleurs, si  $b+k+l$  est un nombre impair, ce type de surface présente des couches alternées de Ni et d'Al, ce qui donne deux terminaisons différentes (Ni ou Al), comme les surfaces (100) et (111) (Figure (V.1)). Dans la surface de symétrie (111), les modèles d'empilement ne sont pas stables, l'espacement entre les atomes des couches adjacentes est très petit, ceci produit un fort comportement répulsif entre les adatoms de ces couches et réarrange ainsi les couches épitaxiées.

La structure  $L1_0$  présente des couches alternées de Ni et d'Al suivant les symétries (001) et (110) mais la surface (111) est de composition stœchiométrique.

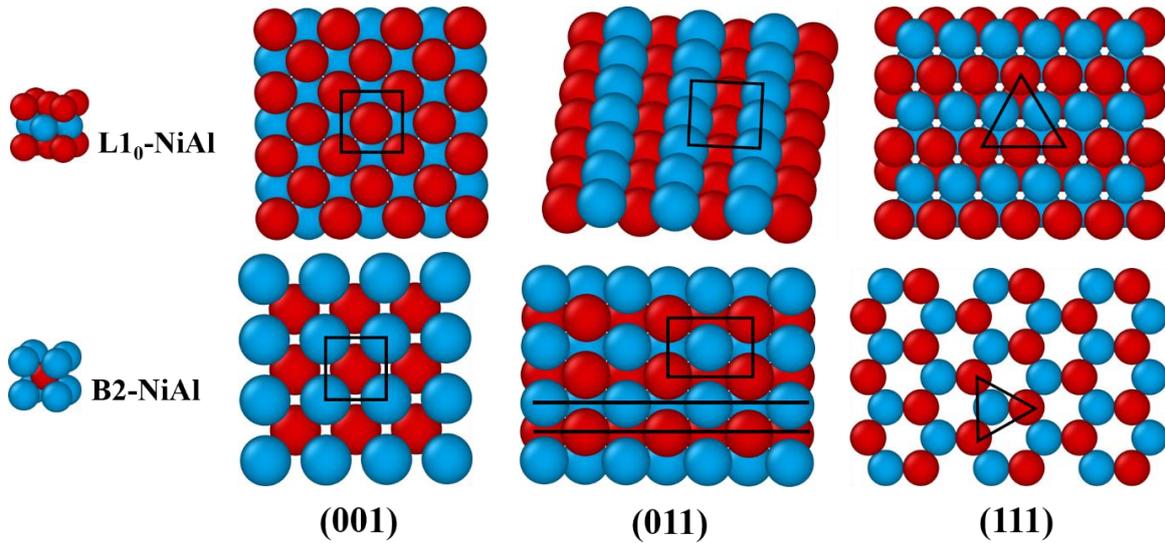


Figure V.1 : Cellules unitaires montrant les structures  $Ni_3Al$  phase  $L1_2$ ,  $NiAl$  phase  $L1_0$  et  $NiAl$  phase  $B2$ .

La figure (V.2) représente le profil de la fonction de distribution radiale  $g(r)$  pour une structure idéale B2-NiAl à 1000K (graphe en rouge), il est donc remarqué que l'allure de cette fonction est constituée de trois pics, le premier, pic allongé à une distance  $r$  qui est égale à  $2.49\text{\AA}$  ( $\frac{\sqrt{3}}{2}a$  distance entre les premières proches voisins) et deux pics réduits ayant des distances qui sont égales à  $4.01\text{\AA}$  ( $\sqrt{2}a$  distance entre les troisièmes proches voisins) et  $4.69\text{\AA}$  ( $\sqrt{3}a$  distance entre les quatrièmes proches voisins). Elle représente aussi le profil de la fonction de distribution radiale  $g(r)$  pour une structure idéale Ni FCC a 1000K (graphe en noir), il est constitué par 5 pics, pic à  $2.52\text{\AA}$ ,  $3.5\text{\AA}$ ,  $4.31\text{\AA}$ ,  $5\text{\AA}$  et  $5.55\text{\AA}$ . Pour NiAl de structure  $L1_0$  il a la même fonction de distribution que celle du Ni mais avec un décalage des pics vers la droite (graphe en bleu) avec des pics à  $2.56\text{\AA}$ ,  $3.63\text{\AA}$ ,  $4.45\text{\AA}$ ,  $5.13\text{\AA}$ , et  $5.74\text{\AA}$ .

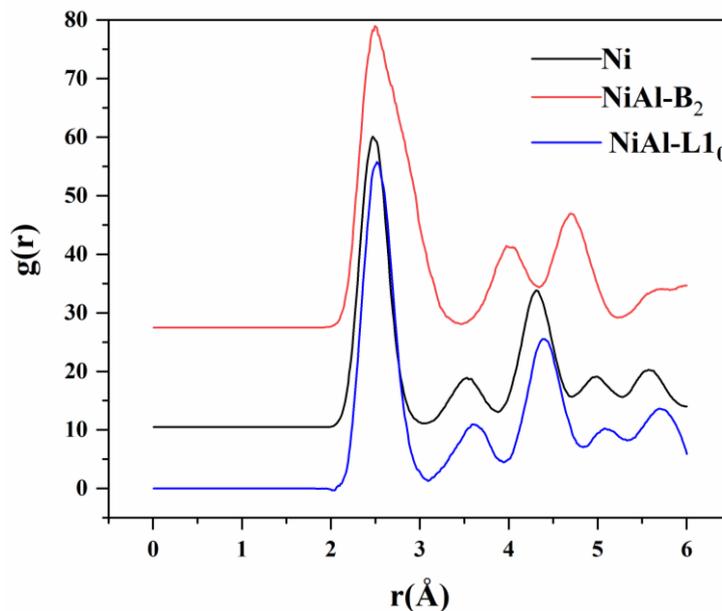


Figure V.2 : La fonction  $g(r)$  à 1000K du Nickel en noir,  $NiAl$  de structure  $B2$  idéal en rouge et  $NiAl-L1_0$  idéal en bleu.

### V.3. Dépôt

#### V.3.1. Préparation du substrat

Les substrats fcc-Ni utilisés ont des dimensions de  $(70.4\text{\AA}\times 70.4\text{\AA}\times 24\text{\AA})$ ,  $(79.65\text{\AA}\times 70.4\text{\AA}\times 24\text{\AA})$  et  $(68.98\text{\AA}\times 64.71\text{\AA}\times 24\text{\AA})$  pour les surfaces (001), (110) et (111), respectivement. Après chaque 2 ps un atome d'Al et un de Ni est déposé. Ce scénario de dépôt correspond à un rapport Ni:Al de 1:1 et à un taux de dépôt total de 2 atomes/ps.

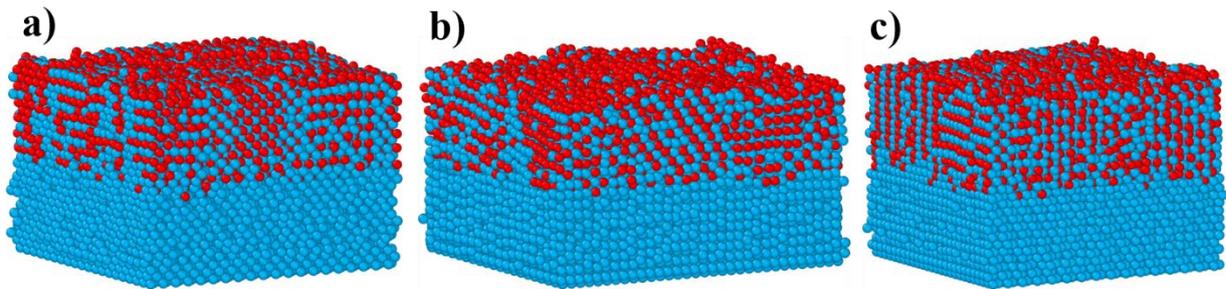


Figure V.3 : Films déposé après 9.60ns (4800atomes Ni et 4800 atomes Al déposés) sur les substrats de Nickel pour les trois orientations a) (001), b)(110) et c)(111) avec une énergie d'incidence de 0.06 eV ;(le bleu représente les atomes de Nickel et le rouge représente les atomes d'Aluminium).

Après un processus de dépôt qui dure 9.6 ns, on obtient la formation de films en Ni-Al sur un substrat de Nickel selon les trois orientations. La figure (V.3) représente les films déposés pour les trois surfaces étudiées (a) (001), (b) (110) et (c) (111) à une température de 1000K, avec une énergie d'incidence de 0.06 eV.

On ce qui concerne l'étude de la cristallisation des films déposés sur le substrat, on a tendance à faire une comparaison distincte entre les fonctions  $g(r)$  et les compositions cristallines pour les surfaces (001), (110) et (111), pour voir dans quelle structure se cristallise le système.

#### V.3.2. Effet de l'orientation

##### V.3.2.1. Orientation (001)

Afin de préciser la morphologie du film obtenu, nous avons découpé le film au niveau de la 8ème couche comme illustré dans la figure (V.4). Les résultats indiquent que le film contient des grains correspondant à la symétrie (110) BCC et désorientés les uns par rapport aux autres. Cette désorientation est mise en évidence sur la figure (V.4a) par des lignes pointillées noires montrant les grains séparés par des joints de grains contenant des atomes de structure non identifiée [14,15]. Nous avons également remarqué la présence des sites vides (marqués par des cercles noirs dans la figure (V.4a)) soit dans les positions Ni ou dans celles de Al. La surface (110) du B2-NiAl est formée par des rangées parallèles de nickel et d'aluminium indiquées dans la figure (V.1) par les lignes noires. Mais, l'existence d'un atome de nickel dans une rangée d'aluminium montre la substitution anti-site (mise en évidence par une ellipse jaune

dans la figure (V.4a)). Cette substitution du Ni augmente le pourcentage de nickel dans les couches déposées. Dans une étude du piégeage de désordre (Disorder trapping) associé à la solidification du composé intermétallique B2-NiAl, Zheng et al. [16] ont montré que les sites vides sont principalement situés sur le sous-réseau de Ni et la majorité des défauts antisites sont des atomes de Ni sur le sous-réseau de Al, tandis que la concentration de Al sur le sous-réseau de Ni est négligeable. Dans d'autres études, pour les alliages NiAl non stoechiométriques, la formation de défauts ponctuels est due à des atomes de Ni antisites sur le sous-réseau Al dans le NiAl riche en Ni alors qu'elle est due à des lacunes sur le sous-réseau Ni dans le NiAl riche en Al [17,18].

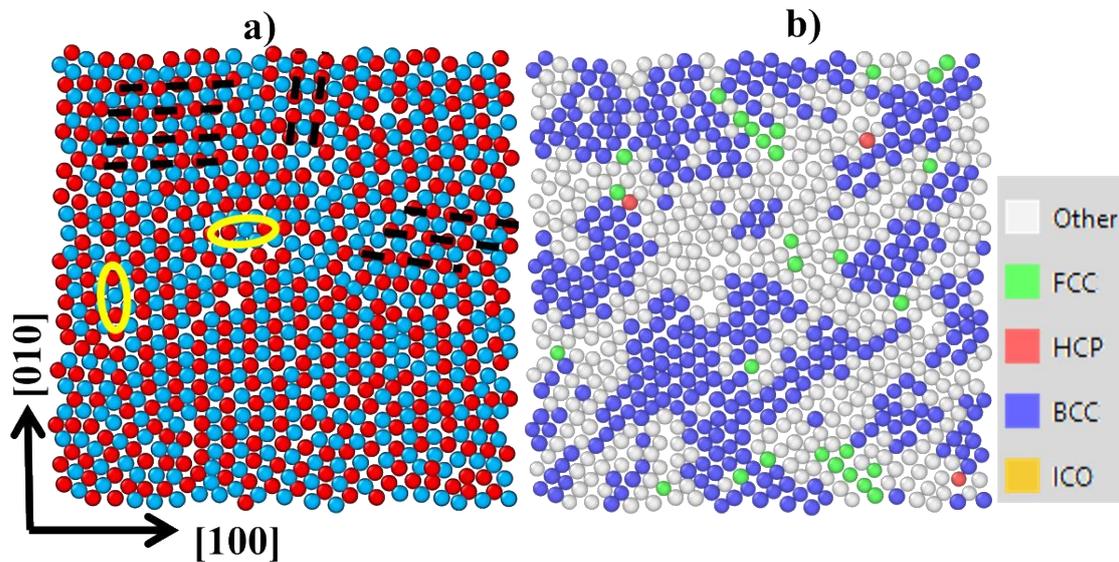


Figure V.4 : Coupes transversales de la couche  $L_8$  a) Les atomes sont colorés selon leur type en bleu pour Ni et en rouge pour Al. b) Les atomes sont colorés selon leur ordre cristallin local obtenu à partir de l'analyse CNA, Vert : FCC, Bleu : BCC, Rouge : HCP, Gris : Autre.

Les résultats de la figure (V.5) représente la distribution radiale pour chaque doublet de couche allant de  $L_{1-2}$  jusqu'au  $L_{9-10}$ . Il est aperçu que pour les quatre premières couches il y a une faible intensité des pics sur une large gamme de valeur de  $r$ , cependant dès la 5<sup>ème</sup> couche apparait des pics plus étroits a 4 Å et 4.75 Å, alors on a une tendance à la structure B2-NiAl à partir du 5<sup>ème</sup> doublet (voir figure (V.2)).

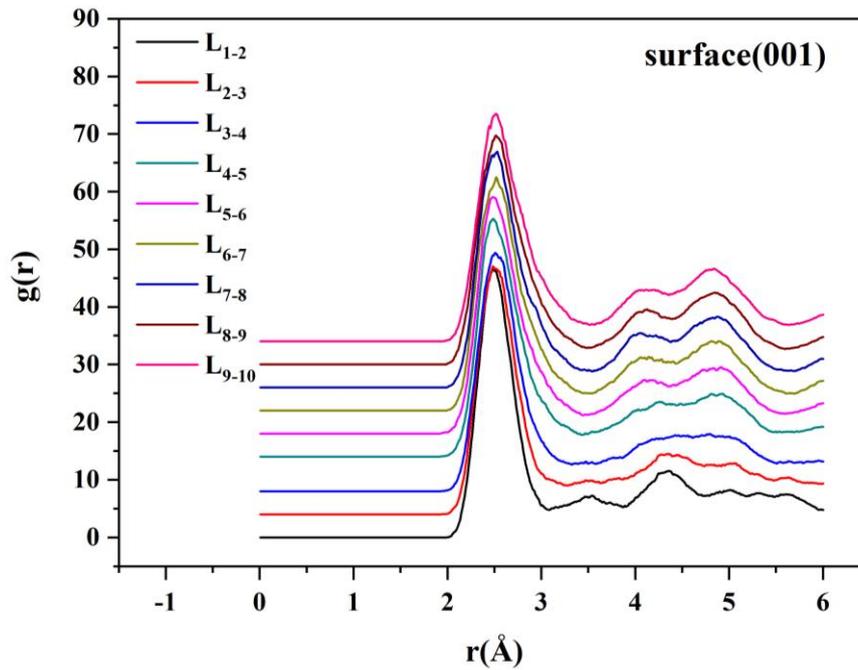


Figure V.5 : La fonction  $g(r)$  du film déposé NiAl sur un substrat du Ni(001) à 1000 K.

L'analyse des voisins communs (CNA) du film déposé montre que la plupart des couches déposées prennent la structure cubique centrée avec des pourcentages qui atteignent 50%. Cette structure est la forme préférée pour le système NiAl, mais les trois premières couches représentent la coexistence des deux structures FCC et BCC, (figure (V.13c)). L'arrangement atomique est caractérisé par l'orientation (110) de NiAl. Ce plan (110) de la phase NiAl est parallèle au plan (001) du substrat FCC-Ni. Notez que cette orientation correspond à l'énergie de surface la plus faible pour le système NiAl [19]. Dans chaque plan, de petits grains de NiAl se forment, et sont séparés par des joints de grains (figure (V. 4a)), ce qui est similaire aux résultats obtenus lors de l'étude de la transformation structurale de l'alliage NiAl avec une composition non-stœchiométrique durant un refroidissement en échelons [20].

Afin d'étendre cette étude, nous avons calculé les pourcentages des structures cristallines par la méthode CNA pour chaque couche de  $L_0$  à  $L_{10}$  ( $L_n$  est la nième couche à partir du substrat,  $L_0$  est la surface du substrat). Nous avons remarqué que la quantité de structure FCC diminue d'une manière exponentielle en faveur de la structure BCC qui dépasse 24% à partir de la 4<sup>ème</sup> couche et se stabilise autour de 50% (figure (V.13c)). Dans une étude similaire, Baras et al. [21] ont étudié la réactivité d'un système Ni-Al-Ni en couche par MD utilisant un potentiel EAM. Le système est constitué d'une couche FCC-Al intégrée dans une structure FCC-Ni initialement chauffé à la température 600 K. Ils ont constaté la formation spontanée de la phase B2-NiAl avec un pourcentage d'atomes BCC autour de 52%. En général, nous avons remarqué que le pourcentage de structure BCC augmente en s'éloignant du substrat. Cela crée une interface à deux ou trois couches entre le substrat FCC et le film déposé à structure dominante BCC, en raison de la concurrence entre ces deux structures (voir les zones encadrées à la figure (V.13c)). Cette

adaptation entre deux structures différentes via l'apparition d'une interface due à la compétition énergétique et structurale a déjà été trouvée lors du dépôt des couches minces d'Al sur le substrat de Ni(001) [22].

Par conséquent, les atomes déposés sur le substrat sont soumis à une compétition énergétique entre la structure FCC moins stable imposée par le substrat et la structure BCC du film en croissance. La plupart des atomes de la première couche déposée ont adopté la structure FCC en raison de la forte influence du substrat. Mais, au-delà de la deuxième couche, les atomes commencent à se libérer de l'effet de substrat en adoptant de plus en plus la structure BCC jusqu'à leur domination complète dans les couches supérieures.

### V.3.2.2. Orientation (110)

Après avoir mené l'étude de l'orientation (001), nous avons abordé l'analyse du film obtenu sur la surface (110). Comme le montre la figure (V.6a), les adatoms déposés sont alignés dans une direction (001) différente du cas précédent (substrat du Ni(001)). D'après le résultat trouvé on observe la formation des phases intermétalliques sous formes des grains de différentes structures BCC, FCC et autres (figure (V.6b)). Cette formation des grains montre une inclinaison par rapport au substrat par deux angles  $\theta_1=4^\circ$  et  $\theta_2=51^\circ$  (voir figure (V.7)), dans une étude similaire Baras et al. [14] ont trouvé des grains inclinés par rapport au substrat par trois angles  $\theta_1=4^\circ$ ,  $\theta_2=55^\circ$  et  $\theta_3=64^\circ$ . Tant que le processus de dépôt s'effectue d'une manière aléatoire, ceci conduit à une construction autonome de chaque élément ; expliquant l'agglomération en nickel et l'autre en aluminium au niveau du substrat figure (V.6), donnant naissance à l'angle  $\theta_1$ , qui est dû essentiellement à la différence de la taille entre les atomes Ni et Al i.e. ( $r_{Ni} = 1.24\text{\AA}$ ,  $r_{Al} = 1.43\text{\AA}$ ) (voir figure (V.7)).

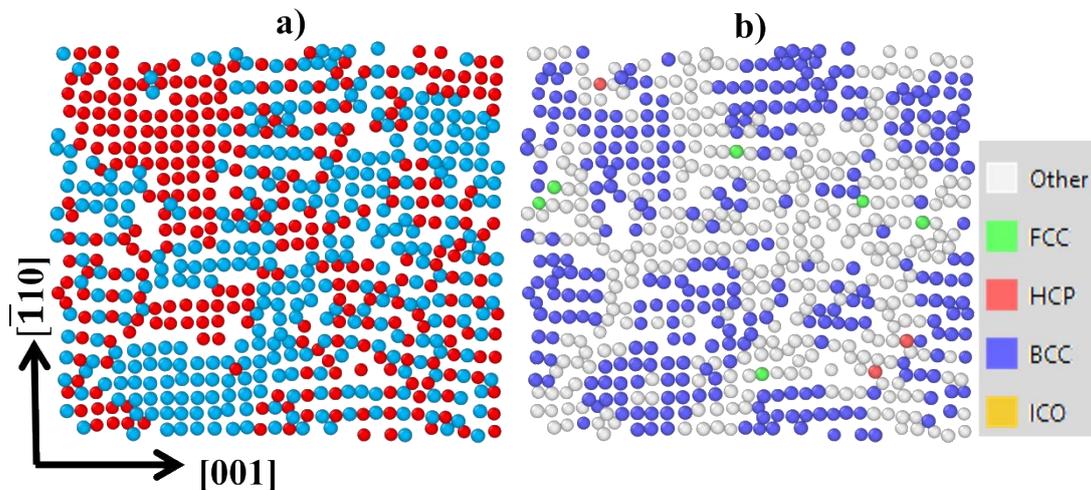


Figure V.6 : Coupes transversales de la couche  $L_8$  a) Les atomes sont colorés selon leur type en bleu pour Ni et en rouge pour Al. b) Les atomes sont colorés selon leur ordre cristallin local obtenu à partir de l'analyse CNA.

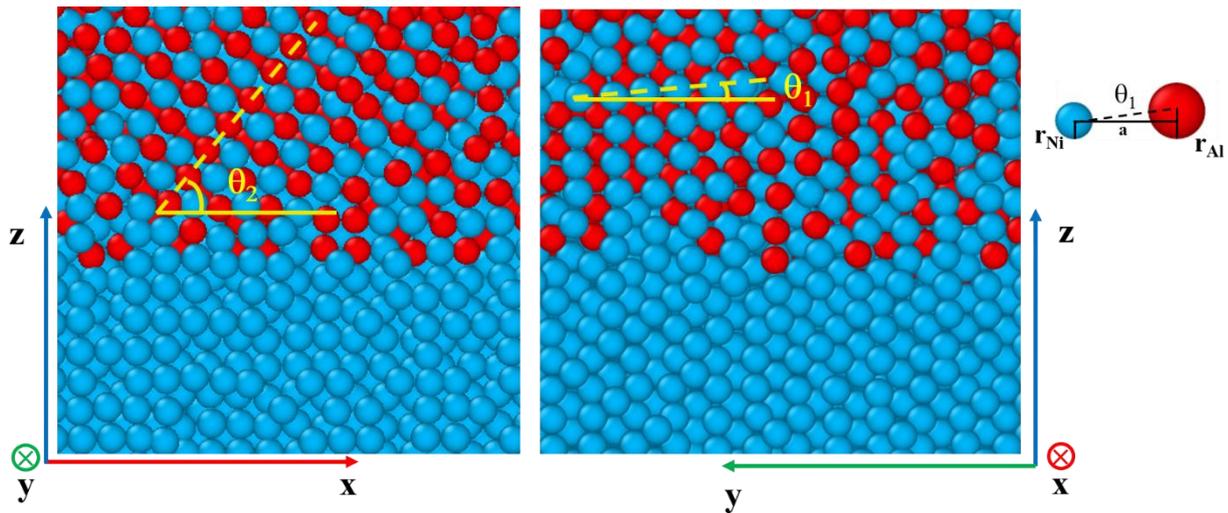


Figure V.7 : Vues en perspective suivant  $x$  et  $y$  du film déposé sur le substrat Ni(110) montrant les angles d'inclinaison  $\theta_1$  et  $\theta_2$ .

La fonction de distribution radiale  $g(r)$  pour chaque doublet  $L_{n-n+1}(n= 1\dots\dots 9)$  dans l'orientation (110), montre que la tendance vers la structure B2-NiAl n'apparaît qu'à partir du 6<sup>ème</sup> doublet contrairement à l'orientation (001) qui a apparu à partir de la 5<sup>ème</sup> couche.

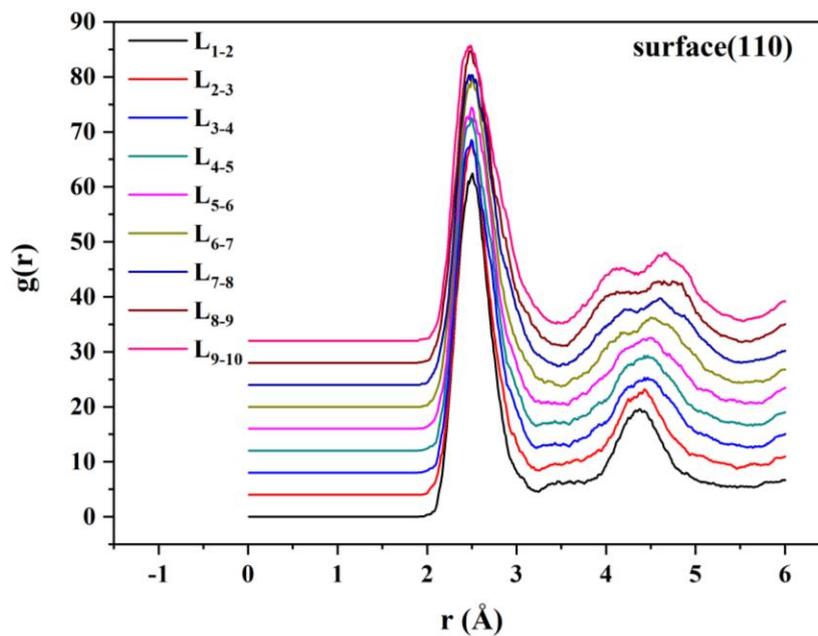


Figure V.8 : La fonction  $g(r)$  du film déposé NiAl sur un substrat du Ni(110).

### V.3.2.3. Orientation (111)

Dans le même contexte nous aborderons l'étude de l'orientation (111), les résultats trouvés montrent que le film obtenu est cristallisé selon la symétrie (110) parallèle au substrat avec la formation de grains désorientés les uns par rapport aux autres (figure (V.9a)). La figure (V.9b) montre que la structure de type BCC est plus dominante que les autres structures. Il est déduit qu'il y'a une divergence de ladite structure idéal du fait qu'il y'a formation de blocs de NiAl de symétrie (110).

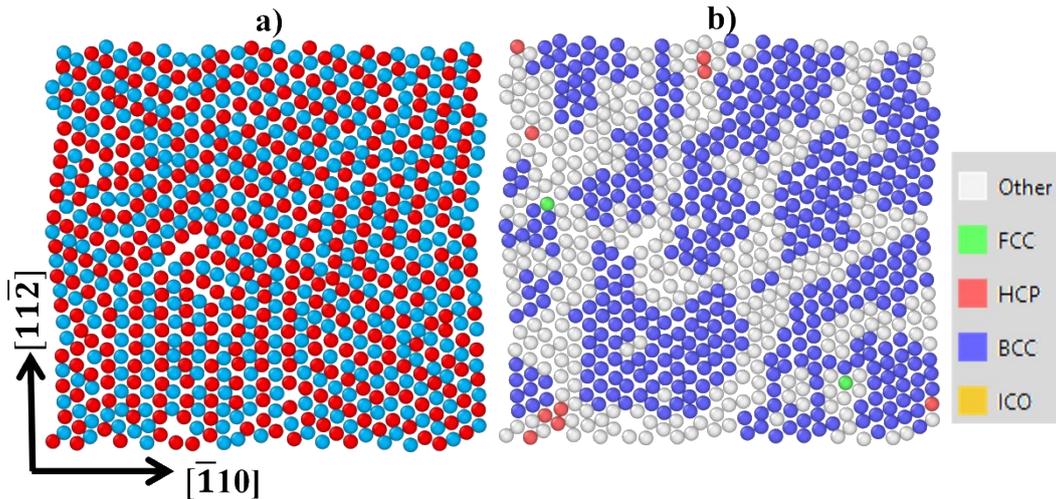


Figure V.9 : Coupes transversales de la couche  $L_8$  a) Les atomes sont colorés selon leur type en bleu pour Ni et en rouge pour Al. b) Les atomes sont colorés selon leur ordre cristallin local obtenu à partir de l'analyse CNA.

La surface (111) réagit d'une manière différente que les autres surfaces étudiées auparavant de telle manière que l'on observe l'apparition de la structure B2-NiAl dès la troisième couche  $L_3$  figure (V.10).

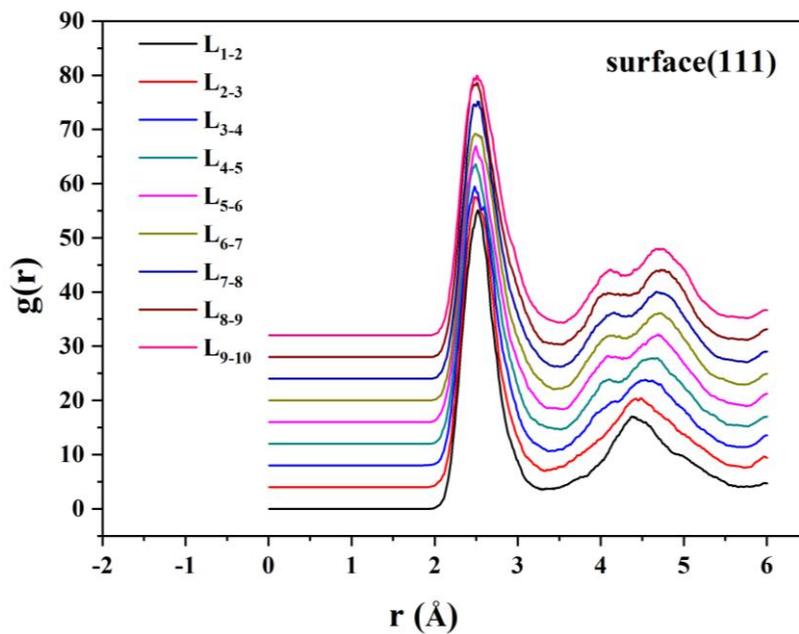


Figure V.10 : La fonction  $g(r)$  du film déposé NiAl sur un substrat du Ni(111).

Le calcul des pourcentages des structures cristallines par l'outil CNA, nous a permis de déterminer le pourcentage des différentes structures pour chaque couche. Les résultats de la figure (V.15c) montrent que dans la couche  $L_0$  les deux structures FCC (35%) et HCP (28%) sont comparables. Pour la couche  $L_1$ , la structure de type FCC est majoritaire (34%) devant les autres structures qui deviennent négligeables. D'après cette figure nous pouvons observer qu'à partir de la couche  $L_2$  la structure BCC devient importante ( $L_2 \rightarrow 24\%$ ; ... ;  $L_{10} \rightarrow 58\%$ ).

### V.3.3. Étude de la stœchiométrie

L'analyse de la stœchiométrie nous a permis de faire un suivi du pourcentage du nickel dans chaque couche pour les trois orientations (111), (110) et (001) (figure (V.11)). L'allure des courbes nous montre que pour (111) et (001) on a pratiquement le même taux du Nickel à partir de la troisième couche avec une différence apparente dans les deux couches en bas et la première couche du substrat. Quant à l'orientation (110) on remarque que la quantité du nickel varie d'une couche à l'autre avec des pourcentages importants. Nous mentionnons que nos investigations sur l'effet de la température seront dédiées uniquement à la croissance des films NiAl sur les deux substrats Ni(111) et Ni(001). L'exclusion du substrat Ni(110) est dû à son complexité d'isolé une seule couche.

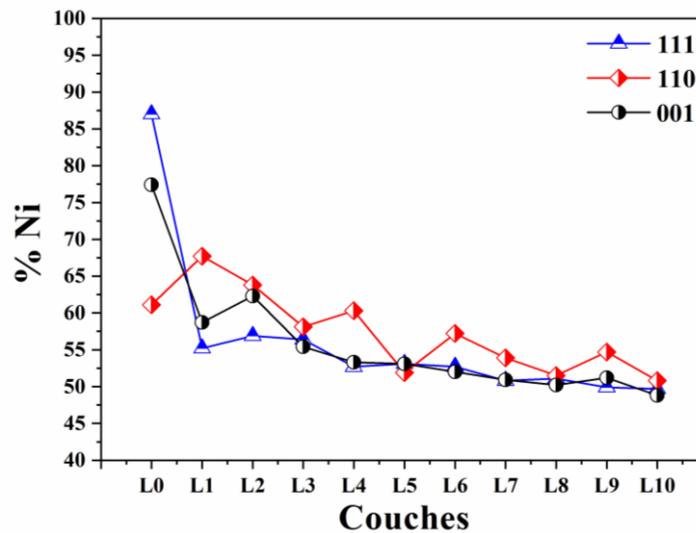


Figure V.11 : Pourcentage du Nickel dans les différentes couches (L<sub>0</sub>-L<sub>10</sub>) pour les trois surfaces (111), (110) et (001).

### V.3.4. Effet de la température

#### V.3.4.1. Surface (001)

En ce qui concerne l'effet de la température sur la composition du film, la figure (V.12) présente un suivi du pourcentage atomique de nickel en fonction des couches pour les trois différentes températures. Il montre une petite influence de la température sur le pourcentage des éléments du film en croissance dans la première couche déposée. Cependant, il y a une pénétration importante des atomes d'aluminium dans le substrat, environ 25% à 1000 K, ce qui influence le pourcentage de nickel dans les premières couches. Au-delà de la troisième couche, le pourcentage de nickel diminue à 51 %, cela a été observé aussi dans la littérature [23,24]. Par conséquent, la température n'influence que le pourcentage de nickel dans les premières couches qui jouent un rôle essentiel dans la transition de la structure FCC à la structure BCC. Du côté riche en Ni, l'excès d'atomes de Ni réside sur les positions d'Al sous forme d'antisites [16,25]. En

outre, l'existence des lignes de défauts dans les plans atomiques favorise la diffusion rapide du Ni [21]. Cela suggère la formation d'un composé B2-NiAl riche en nickel.

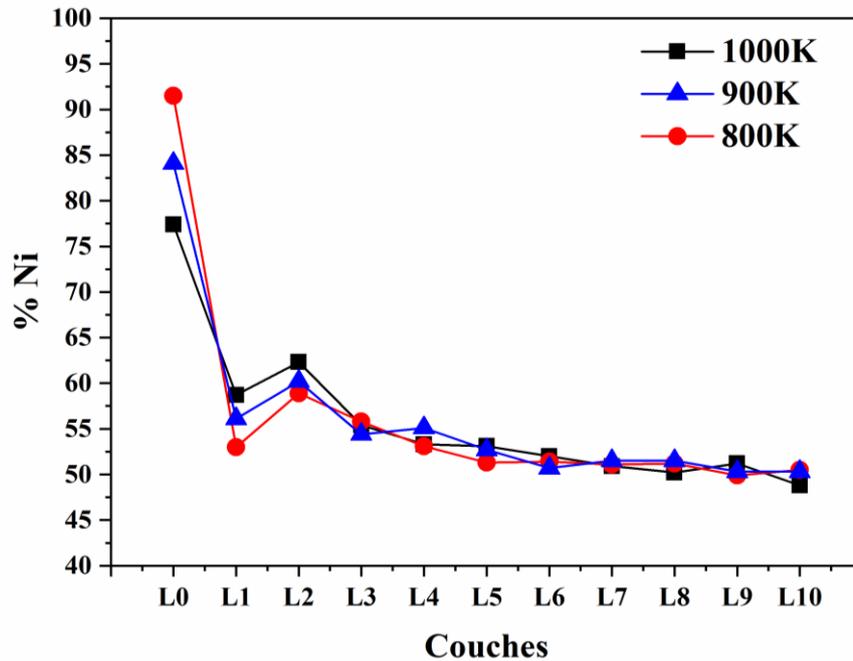


Figure V.12 : Pourcentage de nickel dans les couches du L<sub>0</sub> au L<sub>10</sub> pour les trois températures étudiées.

L'interface où la coexistence entre la structure FCC et BCC comparables en pourcentage est remarqué pour la température 800K à la couche L<sub>4</sub> et pour les températures 900K et 1000K à la couche L<sub>3</sub>. Alors, l'effet de la température est un paramètre important pour favoriser la structure BCC et diminuer l'influence du substrat (figure (V.13)).

#### V.3.4.2. Surface (111)

Comme mentionné au paragraphe précédent, la température est un paramètre qui a un effet considérable sur l'empilement des structures, le résultat de la figure (V.14) représente la distribution des adatoms de nickel en pourcentage pour les différentes températures (800K, 900K et 1000K). A T=1000K le pourcentage de nickel dans la couche L<sub>0</sub> est d'environ de 87% cependant pour les deux températures 800K et 900K il est très important et presque le même 95%. Ce résultat révèle que la pénétration de l'aluminium dans le substrat de nickel est très faible ( $\leq 13\%$ ). Concernant la couche L<sub>1</sub>, il est claire que le pourcentage de nickel diminue de façon remarquable pour les trois températures (entre 45% et 53%). A partir de la couche L<sub>2</sub> les trois pourcentages deviennent presque égaux et montrent un composé intermétallique légèrement riche en nickel.

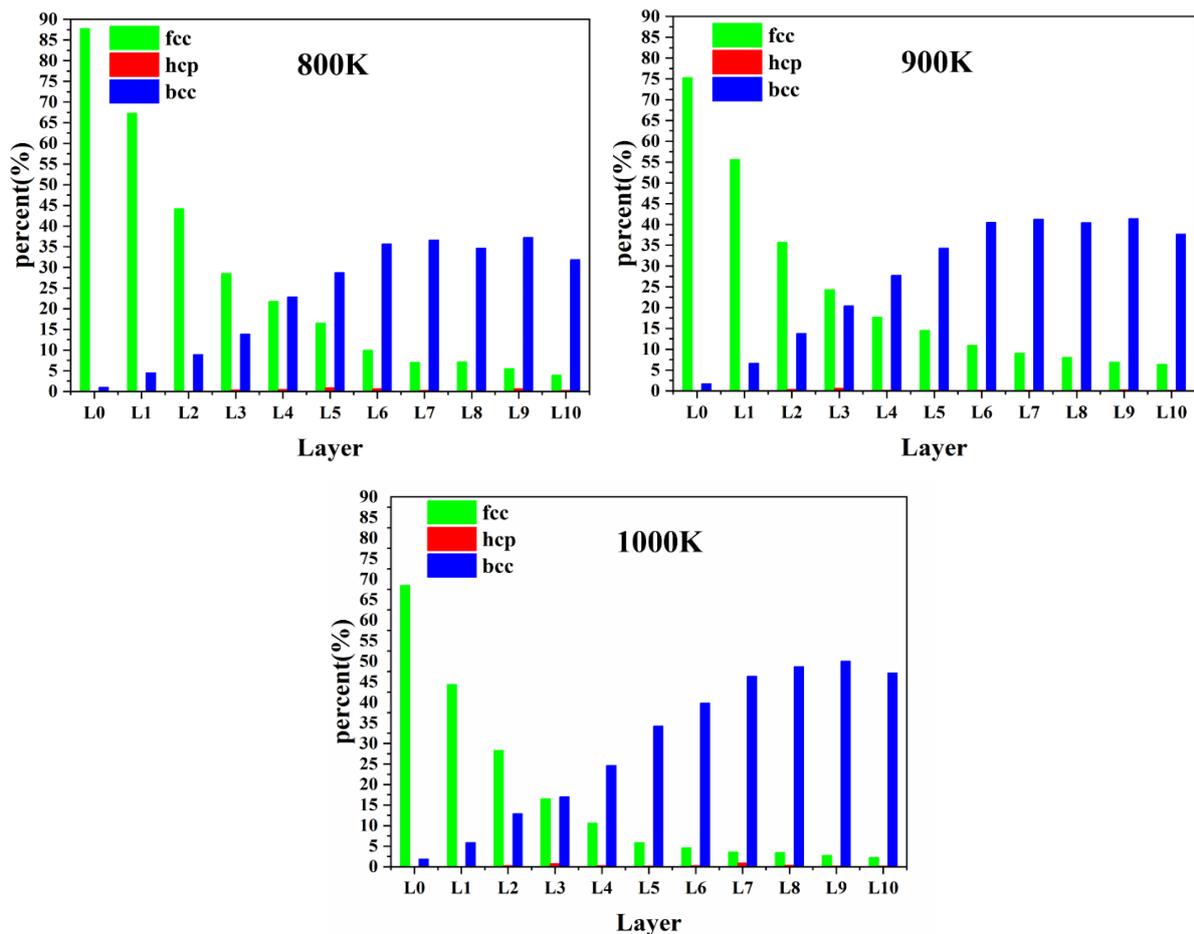


Figure V.13 : Pourcentages de structures cristallines dans le film en croissance sur la surface Ni(001) à différentes températures pour chaque couche, de la couche L<sub>0</sub> à la couche L<sub>10</sub>.

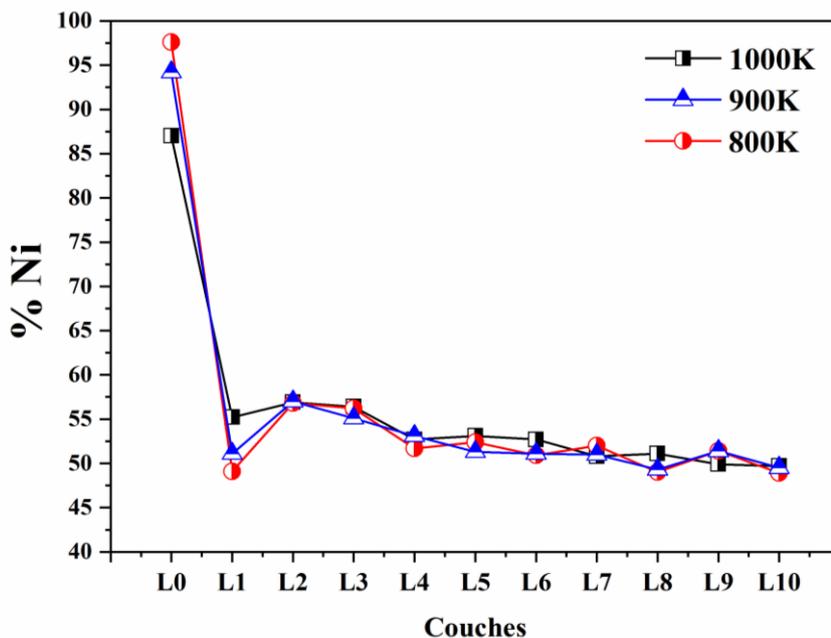


Figure V.14 : Pourcentage du Nickel dans les différents couches (L<sub>0</sub>-L<sub>10</sub>) pour différent température.

Les adatoms déposés sur une partie de facette (111) forment des grains (îlots). Ces grains peuvent se former indépendamment sur différentes parties de la surface (111) et selon différents empilements FCC et HCP. En raison de l'action des processus du dépôt et de diffusion des adatoms, les îlots vont croître selon différents empilements (FCC et HCP) et finalement se coalescent, mais ils sont incapables de former immédiatement un seul grand îlot (grain) car leurs adatoms constituants résident sur différents types de sites. Les résultats de la figure (V.15) montrent le pourcentage de la structure du composé intermétallique à différentes températures (800K, 900K et 1000K). Pour les trois températures on constate que la structure BCC est apparu à partir de la couche L<sub>2</sub> et continue à augmenter au fur et à mesure en s'éloignant du substrat. Cette structure atteint 50%, 55% et 58% pour les trois températures 800K, 900K et 1000K, respectivement.

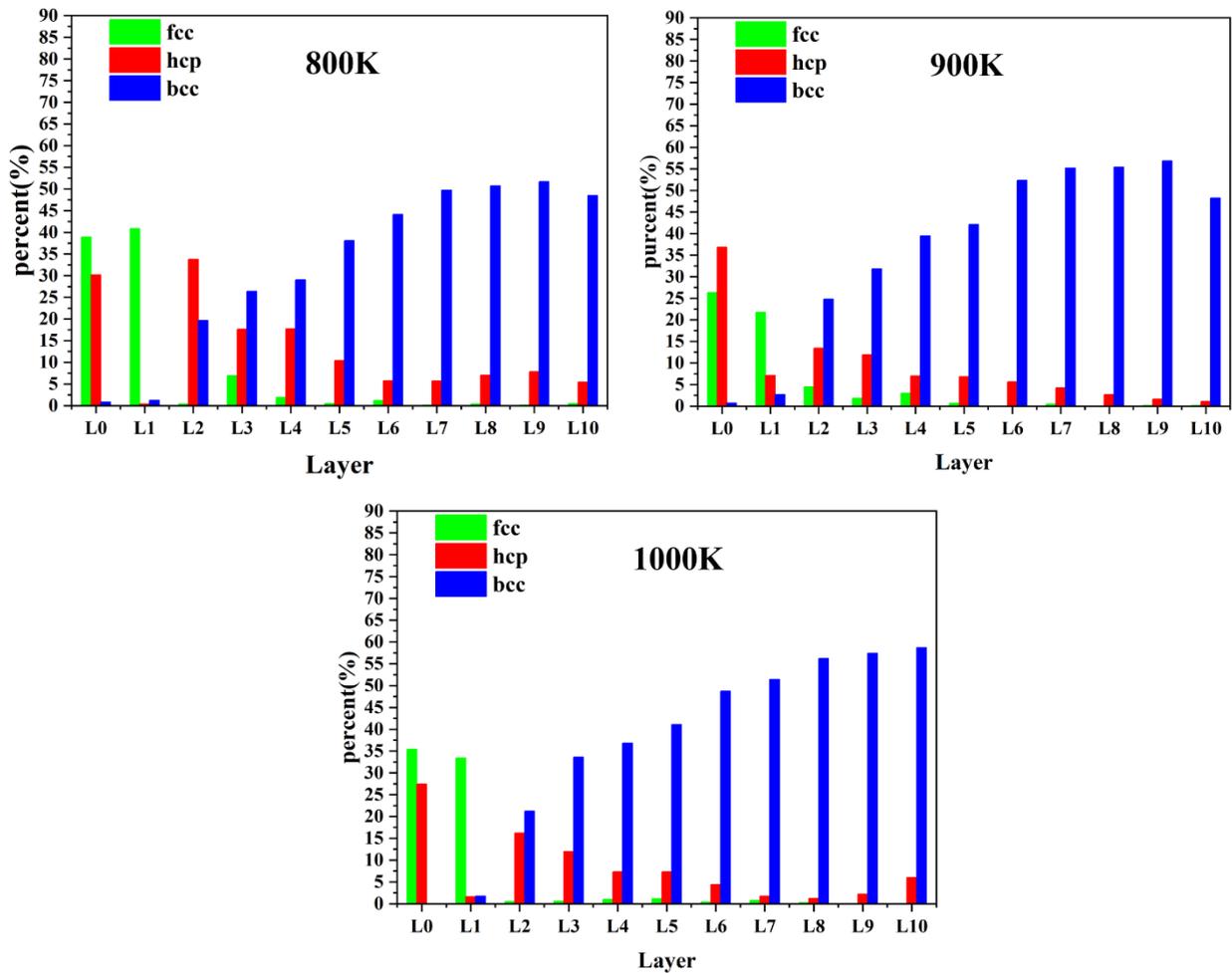


Figure V.15 : Pourcentages de structures cristallines dans le film en croissance sur la surface Ni(001) à différentes températures pour chaque couche, de la couche L<sub>0</sub> à la couche L<sub>10</sub>.

### V.3.5. Paramètre d'ordre chimique à courte portée

Pour analyser la structure des films déposés nous avons défini un paramètre d'ordre chimique à courte portée (SRO), noté  $\eta$ , ce paramètre SRO est donné par  $\eta = \frac{\langle N_{Al}^{Ni} \rangle - 6}{2}$ ,  $\langle N_{Al}^{Ni} \rangle$  est le nombre moyen d'atomes de Al entourant un atome de Ni dans la première sphère de coordination. Cette définition garantit que  $\eta = 1$  pour la phase parfaitement ordonnée B2-NiAl et  $\eta = 0$  pour celle qui est complètement désordonnée.

La figure (V.16) représente le paramètre  $\eta$  des films déposés sur les deux orientations (111) et (001) en fonction de la température. D'après ces résultats on constate que l'orientation (111) possède un paramètre  $\eta$  fluctue autour de 0.76 pour 800K et 900K mais pour 1000K il diminue à 0.65. Concernant la surface (001) ce paramètre vaut  $\eta=0.65$  à 800K et il diminue vers 0.61 pour 900K. La diminution du paramètre d'ordre à 1000K est expliquée par le monter des atomes du substrat vers le film déposé sous l'effet de haute activation thermique. (figures (V. 12 et14)).

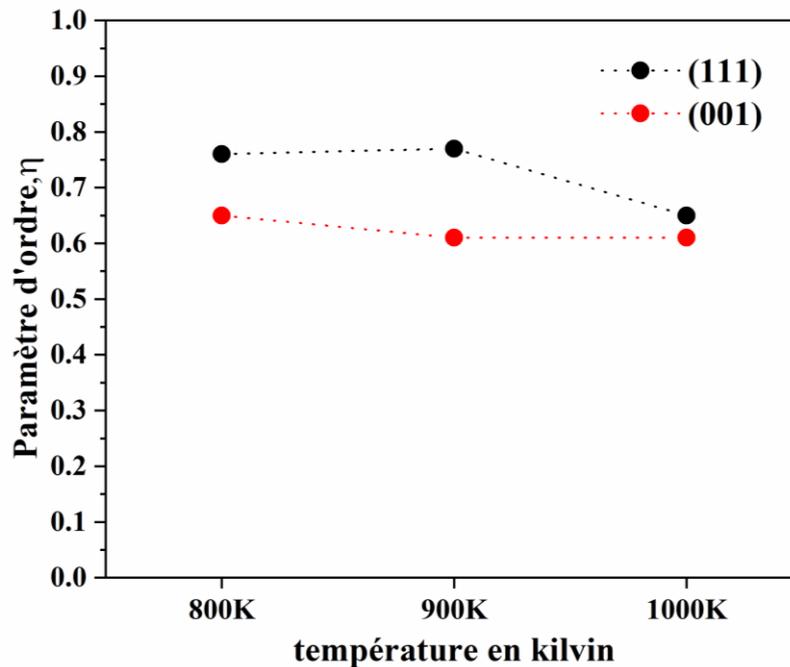


Figure V.16 : Variation du paramètre  $\eta$  du film déposé suivant les orientations (111) et (001) pour les températures (800K, 900K et 1000K).

### V.3.6. Morphologie des films

Outre la structure cristalline et l'orientation, la qualité des films déposés est également liée à la morphologie de la surface. Une surface plus lisse permet une meilleure résistance à l'usure et à l'oxydation [8]. La rugosité du film est affectée par la température du substrat. Il est bien connu que les métaux présentent des facettes à leurs surfaces, par exemple, Thornton a effectué des études expérimentales approfondies de l'influence de la température du substrat sur la structure d'un revêtement épais de Cu

pulvérisé lors d'un dépôt normal [26]. Il a observé à la fois le facettage de surface et la rugosité extrême du substrat pour les basses températures.

Les résultats de la figure (V.17) montrent la morphologie de la surface du film mince NiAl déposé sur le substrat Ni(111) à l'état final en fonction de la température. D'après ces résultats on constate qu'à chaque température existe une morphologie de surface (rugosité) différente. La rugosité est très importante à la température 500K et très faible à la température 1000 K.

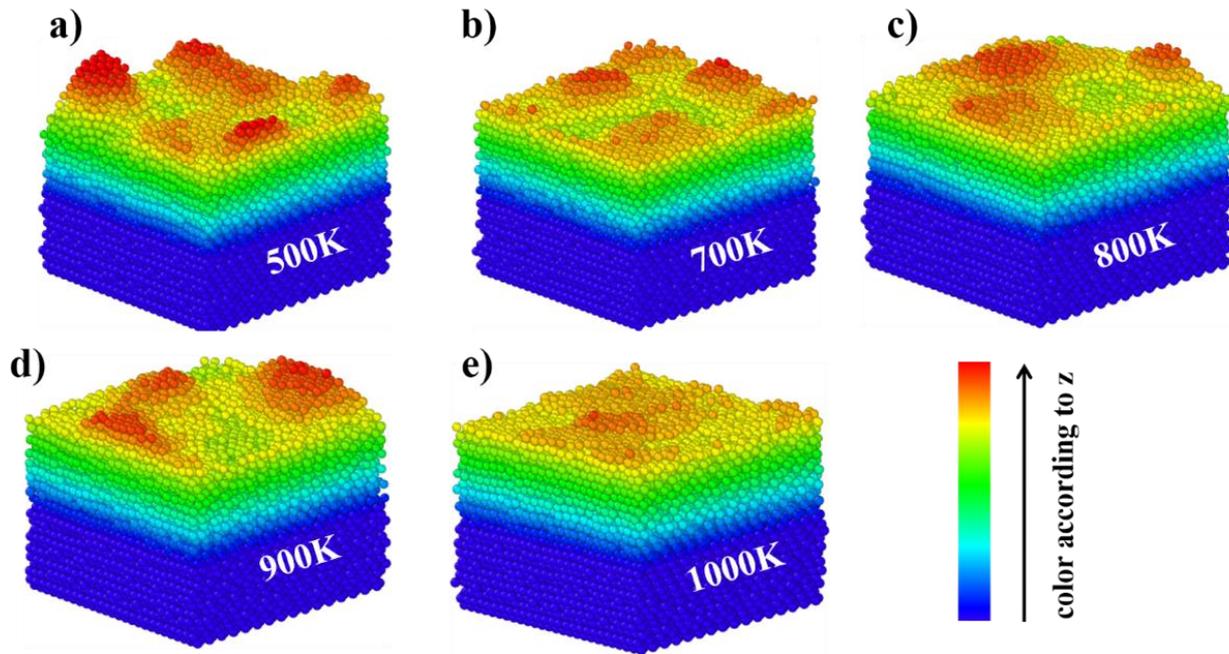


Figure V.17 : La morphologie des films déposés après 9.6 ns à différentes températures.

La figure (V.18) représente la morphologie des films déposés des éléments Al et Ni séparé et du composé total NiAl à différentes températures. Il est vu clairement que l'allure de la rugosité montre deux comportements en fonction de la température. L'un est la diminution de cette rugosité dans les gammes de température 500K-700K et 900K-1000K. L'autre comportement c'est une petite augmentation entre 700K et 900K. Cela est en accord avec les résultats de Zhang et al. [27] qui ont trouvé que la rugosité de la surface diminue à mesure que la température du substrat augmente. Alors la connaissance de l'influence de la température du substrat sur les propriétés du film permet de mieux contrôler la production de la couche mince.

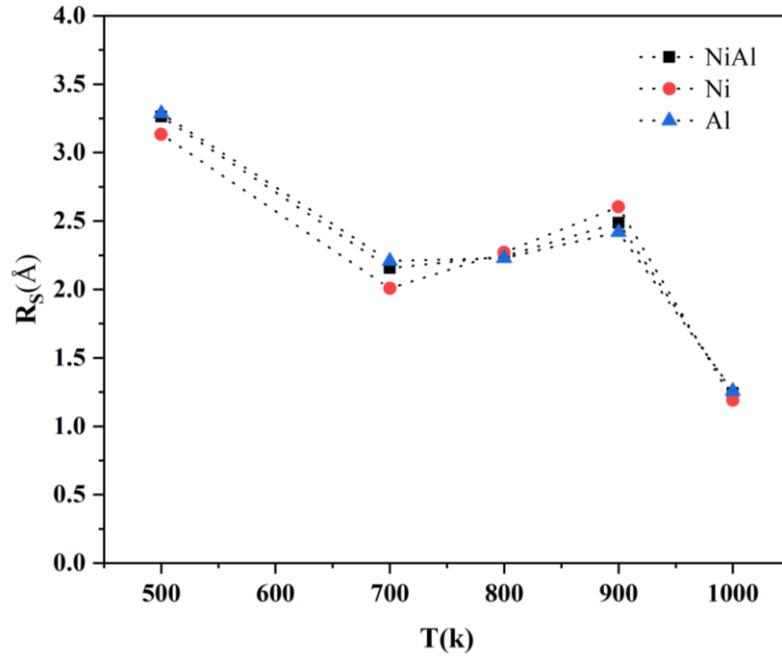


Figure V.18 : Représentation de la rugosité des films déposés en fonction de la température.

#### V.4. Conclusion

À l'aide de la dynamique moléculaire, nous avons simulé le processus de dépôt simultané d'atomes de Ni et d'Al sur des substrats de nickel à faibles indices (001), (110) et (111). Le potentiel d'interaction est modélisé par la méthode de l'atome entourée (EAM) et la croissance se déroule à une énergie d'incidence de 0.06 eV. Les résultats obtenus montrent pour les surfaces (001) et (111) la formation des grains du composé intermétallique NiAl de structure B2 riche en Ni de symétrie (110) parallèle au substrat et désorientés les uns par rapport aux autres, ainsi que la formation des sites vides dans les sous-réseaux Ni et Al et des antisites, avec un excès d'atomes de Ni sur le sous-réseau Al. Pour la surface (110) nous avons remarqué la formation de grains de structure B2 inclinés par rapport au substrat avec différentes orientations (angles). En outre, l'augmentation de la température du substrat augmente le taux de la structure B2 et diminue la rugosité. Nos résultats ont montré que la connaissance des détails microscopiques de la formation des grains et les conditions de la croissance épitaxiale (température, orientation ...) permet de mieux contrôler la fabrication des films minces.

## Références

- [1] A. Albitar, E. Bedolla, R. Perez, Microstructure characterization of the NiAl intermetallic compound with Fe, Ga and Mo additions obtained by mechanical alloying, *Mater. Sci. Eng. A.* 328 (2002) 80–86.
- [2] M.S. Choudry, M. Dollar, J.A. Eastman, Nanocrystalline NiAl-processing, characterization and mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. A.* 256 (1998) 25–33.
- [3] R. Darolia, NiAl alloys for high-temperature structural applications., *JoM.* 43 (1991) 44–45.
- [4] D.B. Miracle, Overview No. 104 The physical and mechanical properties of NiAl, *Acta Metall. Mater.* 41 (1993) 649–684.
- [5] N.P. Padture, M. Gell, E.H. Jordan, Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications, *Science*, 296 (2002) 280–284.
- [6] S.R.J. Saunders, M. Monteiro, F. Rizzo, The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review, *Prog. Mater. Sci.* 53 (2008) 775–837.
- [7] M. Mohammadnezhad, M. Shamanian, M.H. Enayati, M. Salehi, Influence of annealing temperature on the structure and properties of the nanograined NiAl intermetallic coatings produced by using mechanical alloying, *Surf. Coatings Technol.* 217 (2013) 64–69.
- [8] B. Wu, J. Zhou, C. Xue, H. Liu, Molecular dynamics simulation of the deposition and annealing of NiAl film on Ni substrate, *Appl. Surf. Sci.* 355 (2015) 1145–1152.
- [9] D. Zhong, J.J. Moore, T.R. Ohno, J. Disam, S. Thiel, I. Dahan, Deposition and characterization of NiAl and Ni-Al-N thin films from a NiAl compound target, *Surf. Coatings Technol.* 130 (2000) 33–38.
- [10] Z.X. Zhang, H. Jiang, A.M. Russell, W. Skrotzki, E. Müller, R. Schneider, D. Gerthsen, G.H. Cao, Microstructural evolution and phase transformation in the liquid-solid Al/Ni diffusion couple, *Philos. Mag.* 99 (2019) 1103–1120.
- [11] J. Tang, J. Yang, A dynamical atomic simulation for the NiAl Wulff nanoparticle, *Thin Solid Films.* 536 (2013) 318–322.
- [12] H. El Azrak, A. Hassani, K. Sbiaai, A. Hasnaoui, Investigating the potentialities of Ni<sub>3</sub>Al alloy formation on Ni substrates: Molecular dynamics simulation, *J. Cryst. Growth.* 537 (2020) 125607.
- [13] J.-M. Zhang, D.-D. Wang, G.-X. Chen, K.-W. Xu, Surface structure and energy of B2 type intermetallic compound NiAl, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2540–2543.
- [14] F. Baras, O. Politano, Epitaxial growth of the intermetallic compound NiAl on low-index Ni surfaces in Ni/Al reactive multilayer nanofoils, *Acta Mater.* 148 (2018) 133–146.
- [15] V. Turlo, O. Politano, F. Baras, Alloying propagation in nanometric Ni/Al multilayers: A molecular dynamics study, *J. Appl. Phys.* 121 (2017) 55304.
- [16] X.Q. Zheng, Y. Yang, Y.F. Gao, J.J. Hoyt, M. Asta, D.Y. Sun, Disorder trapping during crystallization of the B2-ordered NiAl compound, *Phys. Rev. E.* 85 (2012) 1–7.
- [17] P. Korzhavyi, A. Ruban, Constitutional and thermal point defects in NiAl, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 6003–6018.
- [18] Y. Lozovoi, Y. Mishin, Point defects in NiAl: The effect of lattice vibrations, *Phys. Rev. B.* 68 (2003) 1–10.
- [19] V.M. Kuznetsov, R.I. Kadyrov, G.E. Rudenskii, Calculation of surface energy of metals and alloys by the electron density functional method, *J. Mater. Sci. Technol.* 14 (1998) 320–322.

- 
- [20] A.A. Chaplygina, P.A. Chaplygin, M.D. Starostenkov, Structural transformations in the NiAl alloys with deviations from the stoichiometric composition during stepwise cooling, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 447 (2018) 12054.
- [21] F. Baras, O. Politano, Molecular dynamics simulations of nanometric metallic multilayers: Reactivity of the Ni-Al system, *Phys. Rev. B.* 84 (2011) 1–5.
- [22] A. Hassani, A. Makan, K. Sbiaai, A. Tabyaoui, A. Hasnaoui, Molecular dynamics study of growth and interface structure during aluminum deposition on Ni (1 0 0) substrate, *Appl. Surf. Sci.* 349 (2015) 785–791.
- [23] E. V. Levchenko, A. V. Evteev, R. Kozubski, I. V. Belova, G.E. Murch, Molecular dynamics simulation of surface segregation in a (110) B2-NiAl thin film, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 1214–1221.
- [24] F. Baras, V. Turlo, O. Politano, S.G. Vadchenko, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan, SHS in Ni/Al Nanofoils: A Review of Experiments and Molecular Dynamics Simulations, *Adv. Eng. Mater.* 20 (2018) 1–20.
- [25] J.A. Brown, Y. Mishin, Effect of surface stress on Ni segregation in (110) NiAl thin films, *Phys. Rev. B.* 69 (2004) 1–6.
- [26] J.A. Thornton, Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings, *J. Vac. Sci. Technol.* 12 (1975) 830–835.
- [27] J. Zhang, C. Liu, Y. Shu, J. Fan, Growth and properties of Cu thin film deposited on Si (0 0 1) substrate: a molecular dynamics simulation study, *Appl. Surf. Sci.* 261 (2012) 690–696.

## Conclusion générale & perspectives

La croissance des composés intermétalliques est un sujet très important à étudier et riche en terme des sciences physiques et chimiques. Il ne cesse d'attirer l'attention de la communauté scientifique qui aborde les propriétés des structures et les phases de stabilité liées aux alliages et les phénomènes produits au cours de leurs évolution. Le développement des potentiels d'interactions métal-métal, représente l'un des piliers et un défi majeur dans l'investigation de ce type d'alliage. Dans ce contexte nous avons adopté le potentiel dit, méthode de l'atome entouré (EAM) qui est plus utilisés pour modéliser les interactions intermétalliques dans leur alliage.

Dans ce travail, et en premier lieu nous avons étudié numériquement la croissance homoépitaxiale des systèmes Cu/Cu(111), Ag/Ag(111), Al/Al(111) et Ni/Ni(111) par la simulation dynamique moléculaire. La nucléation des sites du type HCP et FCC montre qu'il s'agit d'une différence au niveau d'énergie d'adsorption entre les deux sites. Dans le cas des systèmes Al/Al(111) et Ni/Ni(111) cette différence est très importante ce qui donne aux atomes la probabilité de nucléer sous forme de structure FCC. Par contre, dans le cas des systèmes Cu/Cu(111), Ag/Ag(111) où la différence est faible, l'adsorption est faite dans les deux sites HCP et FCC. Pour le cas du cuivre, on est devant une coexistence de deux structures FCC et HCP sur la même couche. La connexion entre ces structures engendre la création d'une nouvelle structure rectangulaire. La transformation des sites HCP en sites FCC génère un mouvement collectif des atomes en favorisant la croissance 2D. Cependant, la coexistence des structures HCP et FCC peut favoriser une coalescence en reliant deux grands amas.

Les énergies d'incidence jouent un rôle essentiel dans les premiers instants de dépôt en fournissant aux adatoms l'énergie supplémentaire avec laquelle ils peuvent surmonter les barrières de Schowbel. Après, l'énergie d'échange fait la différence de la rugosité entre les films déposés.

Sur la surface (111) la barrière de Schowbel reste importante en défavorisant la croissance en 2D en absence des fortes énergies supplémentaires des adatoms acquises par des énergies d'incidence. Dans ce cas, l'énergie d'échange joue un rôle primordial dans la formation des films déposés. Une forte énergie d'échange donne un film plus rugueux.

En outre, l'énergie d'incidence a favorisé le remplissage des couches inférieures en réduisant cette rugosité de surface. Cependant, l'effet de la température a besoin de plus de temps de relaxation pour remplir les couches inférieures.

En deuxième lieu, notre attention s'est focalisée sur l'étude de dépôt du mélange Ni:Al correspondant au rapport 3:1 sur les substrats Ni(001), Ni(110) et Ni(111) à 1000K. Les résultats

trouvés dans cette partie montrent pour les trois substrats que le dépôt produit des couches minces avec un taux de cristallisation assez élevé. Cependant, le film le plus ordonné est constaté pour la surface (110) avec un taux d'environ 78% de structure FCC. En outre, l'analyse du film formé par le paramètre SRO,  $\eta$ , est aussi le plus élevé ( $\eta = 0,62$ ) par rapport aux autres films, ceci confirme le résultat cité auparavant. Pendant la croissance des couches nous avons remarqué le phénomène de pénétration des adatoms de Al dans le substrat avec des taux de pénétration de 3%, 8% et 20% respectivement sur les surfaces (111), (001) et (110). La pénétration de Al dans la dernière surface (110) est relativement élevée pour les sous-couches, ce comportement peut favoriser la formation de la structure Ni<sub>3</sub>Al par des mécanismes d'échange.

Pour le substrat de Ni(111), seuls quelques atomes de Ni ont pu monter vers les couches supérieures, mais cette ascension s'est limitée à la première couche déposée. Pour le substrat de Ni(110), une forte vibration des atomes a été enregistrée en raison de l'anisotropie géométrique. Puisque le dépôt est effectué à 1000K, la forte agitation thermique a encore favorisé les mécanismes d'échange, en particulier pour les couches superficielles.

En fin, nous avons terminé ce travail par l'étude du système B2-NiAl dans les trois symétries (001), (110) et (111) avec une énergie d'incidence de 0.06 eV. Les résultats obtenus par la simulation dynamique moléculaire montrent que, pour les surfaces (001) et (111), il y'a formation de grains du composé intermétallique NiAl de structure B2 riche en Ni de symétrie (110) parallèle au substrat et désorientés les uns par rapport aux autres. Formation des sites vacants et des antisites dans les sous-réseaux Ni et Al, avec un excès d'atomes de Ni sur les sous-réseaux Al. Pour la surface (110) nous avons remarqué la formation de grains de structure B2 inclinés par rapport au substrat avec différentes orientations (angles ;  $\theta_1=4^\circ$  et  $\theta_2=51^\circ$ ). Cependant, l'augmentation de la température du substrat augmente le taux de structure B2 et diminue la rugosité. Nos résultats ont montré que la connaissance des détail microscopiques de la formation des grains et les conditions de la croissance épitaxiale (température, orientation ...) permet de mieux contrôler la croissance des films minces.

Le but de notre travail était de fournir le maximum d'informations sur le phénomène de la croissance des couches minces à partir des composés intermétalliques. Ce travail stimule l'envie de poursuivre la recherche dans d'autres voix intéressantes à savoir :

- ✓ Caractérisation des propriétés mécaniques (étude de dureté) des composés résultant des travaux menés par dépôt, par la méthode de nanoindentation ;
- ✓ Mener les mêmes études sur d'autres composé intermétalliques tels que Cu<sub>3</sub>Au, Zr<sub>3</sub>Al, ZrAl et d'autres ;

- ✓ Etudier l'effet de l'ajout d'élément formant des composés intermétalliques ternaire et/ou quaternaire pour l'amélioration des propriétés structurelle des composés étudiés.

## Liste des figures

Figure I.1: Schéma générale des méthodes de dépôt de couches minces [3].....	8
Figure I.2 : Schémac montrat les trois plans (001), (110), et (111) dans une structure cubique. ....	9
Figure I.3 : Différents modes de croissance sur une surface. (a) Mode Frank - van der Merwe (mode 2D) ; (b) Mode Volmer – Weber (mode 3D) ; (c) Mode Stranski – Krastanov(mode mixte) .....	10
Figure I.4 : Processus élémentaires observés lors d’une croissance des couches minces (a) déposition, (b) diffusion, (c) diffusion au bord d’une marche, (d) nucléation, (e) diffusion descendante, (f) attachement d’un adatome sur un îlot, (g) ré-évaporation ou désorption.....	12
Figure I.5: Diagramme de phases de l’alliage binaire Ni-Al [24].....	13
Figure I.6: Structures des phases $\beta$ -B2 NiAl et $\gamma$ -L1 <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> Al.....	13
Figure I.7: Structure de phase Ni <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> (le bleu désigne les atomes de Nickel et le rouge désigne les atomes d’aluminium). ....	14
Figure I.8 : Défauts de structure dans la phase $\beta$ -B2 NiAl en fonction de la composition de l’alliage ( $V_{Ni}$ site vide de Nickel) .....	15
Figure I.9: Coefficients de diffusion du nickel dans la phase NiAl pour différentes stœchiométries et à différentes températures [27].....	15
Figure I.10 : Schéma du mécanisme de diffusion ‘défaut triple’ pour la diffusion de nickel dans la phase NiAl. ....	16
Figure I.11 : Cycle de diffusion a six sauts dans Ni <sub>3</sub> Al.....	17
Figure II.1: Méthodes de simulation numérique dans les échelles de temps et d’espace.....	21
Figure II.2 : Algorithme de verlet classique. ....	29
Figure II.3: Algorithme de verlet leap-frog. ....	29
Figure II.4 : Algorithme de verlet-vitesse.....	30
Figure II.5 : Représentation bidimensionnelle des conditions aux limites périodiques. ....	30
Figure III.1: Profil de l’énergie lors du déplacement d’un adatome sur la surface (111) à la température de 0K. Positions 1 : site d’adsorption initial. Positions 3 : site d’adsorption final. Position 2 : bridge.....	44
Figure III.2 : Incorporation d’atomes dans les marches ascendantes et descendantes. En haut : vue latérale des adatoms sur une surface en marches. En bas : Énergie potentielle de l’adatome, montrant la barrière supplémentaire Es. ....	44
Figure III.3 : Schéma d’incorporation des atomes dans les marches du réseau par échange d’adatome avec l’atome du cluster.....	45
Figure III.4 : Liaisons d’un adatome avec la surface (111) à 0K.....	45
Figure III.5 : Représentation schématique du modèle de dépôt.....	47
Figure III.6 : Déposition des atomes Al (atomes bleu) sur le substrat Al(111) (atomes gris). (a) les premiers instants. (b) Déposition d’un nombre d’atomes équivalent à dix monocouches (4320atomes Al déposé). ...	48
Figure III.7 : Représentation des empilements HCP et FCC.....	49
Figure III.8 : Analyse des voisins communs des films déposé sur les substrats (111) des éléments a) cuivre b) Argent c) Aluminium d) Nickel.....	50

Figure III.9 : Les deux types de sites d'adsorption FCC et HCP.....	51
Figure III.10 : Formation des premiers îlots adsorbés sur les sites HCP et FCC : a) deux îlots séparés, b) deux îlots reliés ; Les atomes en vert indiquent la première couche déposée ( $L_1$ ) ; les atomes en bleu clair se réfèrent à la surface de substrat ( $L_0$ ) ; Les atomes en bleu foncé indiquent la couche de substrat ( $L_{-1}$ ) ; Les îlots adsorbés sur les sites HCP ou les atomes en bleu foncé seront cachés. Les îlots adsorbés sur les sites FCC ou les atomes bleu foncé apparaissent.....	52
Figure III.11 : a) Connexion de deux îlots FCC et HCP, b) Diagramme de la distance interatomique de la structure du rectangle. Les couleurs sont celles de la Fig. III.10.....	52
Figure III.12 : Mouvement d'un îlot entre deux instants : a) $t=2072ps$ ; b) $t=2075ps$ . Les couleurs représentent la hauteur de l'axe z ; du rouge (en haut) au bleu (en bas).....	53
Figure III.13 : Trajectoires des atomes entre 2072ps et 2075ps : a) la deuxième couche ; (b) la troisième couche.....	53
Figure III.14 : Transition des atomes de $L_3$ du site HCP vers le site FCC entre les instants de la simulation : (a) 2072ps ; (b) 2073ps. Les couleurs sont celles de la Fig. III.10.....	54
Figure III.15 : Coalescence entre deux îlots à deux instants : a) $t=3034ps$ ; b) $t=3102ps$ . Les couleurs représentent la hauteur de l'axe z ; du rouge (en haut) au bleu (en bas).....	54
Figure III.16 : Connexion dans la couche $L_5$ par la création des îlots HCP entre deux îlots FCC à deux instants : a) $t=3034ps$ ; b) $t=3102ps$ .....	55
Figure III.17 : Rugosité des éléments Cu, Ag, Al et Ni à 300K et à 0.06eV.....	55
Figure III.18 : Morphologie des films déposés sur la surface (111) des éléments a) Cu b) Ag c)Al et d)Ni. 56	56
Figure III.19 : Taux de répartition des atomes déposés en fonction de la nième période à 300K pour les quatre substrats.....	58
Figure III.20 : taux de remplissage des atomes déposés en fonction de la nième période à 300K pour les substrats a).....	59
Figure III.21 : Distribution des atomes déposés en fonction de la nième période sur le substrat de Cu(111) : a) à une température de 500K ; et b) à une température de 700K.....	61
Figure III.22 : Distribution des atomes déposés en fonction de la nième période sur le substrat de Cu(111) avec : a) une énergie d'incidence de 0.1eV ; et b) une énergie d'incidence de 1eV.....	62
Figure III.23 : Taux de répartition des atomes déposés en fonction de la nième période pour le substrat Ni (111) : a) à la température 500K, b) à la température 700K.....	63
Figure III.24 : Taux de répartition des atomes déposés en fonction de la nième période sur le substrat de Ni(111) avec : a) une énergie d'incidence de 0.1eV ; et b) une énergie d'incidence de 1eV.....	63
Figure IV.1 : Films déposés Ni-Al après 8 ns (correspondant à 8000 atomes de Ni et 2666 atomes d'Al) avec une énergie d'incidence de 0.06 eV : a) sur le substrat Ni(001) ; b) sur le substrat Ni(110) ; c) sur le substrat Ni(111) - Le bleu définit les atomes déposés.....	71
Figure IV.2 : Analyse des voisins communes (Common Neighbors analysis) pour les films déposés sur les substrats : a)Ni(001) ; b)Ni(110) ; c)Ni(111).....	72
Figure IV.3 : Fonction de corrélation de paires, $g(r)$ , pour les films déposés à 1000K et 0.06 eV sur les surfaces (001), (110) et (111) avec celles des structures idéales $L_{12}$ -Ni <sub>3</sub> Al et B2-NiAl tracées pour comparaison.....	74

Figure IV.4 : Différentes configurations de la structure $L1_2-Ni_3Al$ : a) cellule $L1_2-Ni_3Al$ idéale ; b) surface (001) ; c) surface (110) ; d) surface (111). Les atomes de Ni sont en bleu et ceux de Al en rouge. ....	74
Figure IV.5 : Paramètre $\eta$ , en fonction du nombre de couches déposées sur les surfaces (001), (110) et (111). ....	75
Figure IV.6 : Pourcentage total d'atomes d'Al dans chaque couche déposée sur les surfaces (001), (110) et (111). ....	76
Figure IV.7 : Image instantané montrant la structure atomique des couches L(3) et L(4) sur la surface (110) mettant en évidence la formation de la structure $Ni_3Al$ . ....	77
Figure IV.8 : Ascension des atomes de Ni du substrat vers les couches déposées : l'ascension est mise en évidence par des atomes colorés en fonction de leur hauteur ; les atomes pénétrés des couches déposées vers le substrat sont mis en évidence en gris. ....	78
Figure IV.9 : Trajectoire suivant l'axe z de sept atomes qui appartiennent au substrat et qui ont grimpé jusqu'au film formé. ....	78
Figure IV.10 : Pénétration et réarrangement par des mécanismes d'échange sur la surface (110). ....	79
Figure IV.11 : a) Amplitude de vibration des atomes (001), (110) et (111) du substrat jusqu'à une profondeur de huit couches. b) et c) snapshot montrant le mécanisme d'ascension. ....	80
Figure IV.12 : Pourcentage d'atomes d'Al en fonction des atomes de Ni les entourant pour les surfaces (001), (110) et (111). ....	81
Figure IV.13 : Fonction de corrélation de paires, $g(r)$ , pour les films déposés à différentes températures et 0.06 eV sur la surface (110). ....	82
Figure IV.14 : Variation du paramètre $\eta$ du film déposé en fonction de : a) la température et b) l'énergie d'incidence. ....	83
Figure IV.15 : Effet de la température sur le pourcentage d'atomes d'Al en fonction des atomes de Ni les entourant. ....	83
Figure IV.16 : effet de l'énergie d'incidence sur le pourcentage d'atomes d'Al en fonction des atomes de Ni les entourant. ....	84
Figure V.1 : Cellules unitaires montrant les structures $Ni_3Al$ phase $L1_2$ , $NiAl$ phase $L1_0$ et $NiAl$ phase B2. ....	91
Figure V.2 : La fonction $g(r)$ à 1000K du Nickel en noir, $NiAl$ de structure B2 idéal en rouge et $NiAl-L1_0$ idéal en bleu. ....	91
Figure V.3 : Films déposé après 9.60ns (4800atomes Ni et 4800 atomes Al déposés) sur les substrats de Nickel pour les trois orientations a) (001), b)(110) et c)(111) avec une énergie d'incidence de 0.06 eV ;(le bleu représente les atomes de Nickel et le rouge représente les atomes d'Aluminium). ....	92
Figure V.4 : Coupes transversales de la couche $L_8$ a) Les atomes sont colorés selon leur type en bleu pour Ni et en rouge pour Al. b) Les atomes sont colorés selon leur ordre cristallin local obtenu à partir de l'analyse CNA, Vert : FCC, Bleu : BCC, Rouge : HCP, Gris : Autre. ....	93
Figure V.5 : La fonction $g(r)$ du film déposé $NiAl$ sur un substrat du $Ni(001)$ à 1000 K. ....	94
Figure V.6 : Coupes transversales de la couche $L_8$ a) Les atomes sont colorés selon leur type en bleu pour Ni et en rouge pour Al. b) Les atomes sont colorés selon leur ordre cristallin local obtenu à partir de l'analyse CNA. ....	95

Figure V.7: Vues en perspective suivant x et y du film déposé sur le substrat Ni(110) montrant les angles d'inclinaison $\theta_1$ et $\theta_2$ .	96
Figure V.8 : La fonction $g(r)$ du film déposé NiAl sur un substrat du Ni(110).	96
Figure V.9 : Coupes transversales de la couche $L_8$ a) Les atomes sont colorés selon leur type en bleu pour Ni et en rouge pour Al. b) Les atomes sont colorés selon leur ordre cristallin local obtenu à partir de l'analyse CNA.	97
Figure V.10 : La fonction $g(r)$ du film déposé NiAl sur un substrat du Ni(111).	97
Figure V.11 : Pourcentage du Nickel dans les différentes couches ( $L_0$ - $L_{10}$ ) pour les trois surfaces (111), (110) et (001).	98
Figure V.12 : Pourcentage de nickel dans les couches du $L_0$ au $L_{10}$ pour les trois températures étudiées.	99
Figure V.13 : Pourcentages de structures cristallines dans le film en croissance sur la surface Ni(001) à différentes températures pour chaque couche, de la couche $L_0$ à la couche $L_{10}$ : a) 800 K, b) 900 K et c) 1000 K.	100
Figure V.14 : Pourcentage du Nickel dans les différentes couches ( $L_0$ - $L_{10}$ ) pour différent température.	100
Figure V.15 : Pourcentages de structures cristallines dans le film en croissance sur la surface Ni(001) à différentes températures pour chaque couche, de la couche $L_0$ à la couche $L_{10}$ : a) 800 K, b) 900 K et c) 1000K.	101
Figure V.16 : Variation du paramètre $\eta$ du film déposé suivant les orientations (111) et (001) pour les températures (800K, 900K et 1000K).	102
Figure V.17 : La morphologie des films déposés après 9.6 ns à différentes températures.	103
Figure V.18 : Représentation de la rugosité des films déposés en fonction de la température.	104

## Liste des tableaux

Tableau III.1: Résultats des énergies calculées.	46
Tableau IV.1 : Structure cristalline pour les surfaces (001), (110) et (111) calculée par l'analyse des voisins communs (CNA) pour chaque élément Ni et Al après 8ns.	73

## Publications

1. **H. El Azrak**, A. Hassani, F. Eddiai, M. Dardouri, A. Arbaoui, M. Monkade, K. Sbiaai, A. Tabyaoui, A. Hasnaoui, “Investigation of fcc and hcp island nucleated during homoepitaxial growth of copper by molecular dynamics simulation” *Superlattices Microstruct.* **2019;127(2017):118-122**. doi:10.1016/j.spmi.2017.12.056
2. **H. El Azrak**, A. Hassani, K. Sbiaai, A. Hasnaoui, “Investigating the potentialities of Ni3Al alloy formation on Ni substrates: Molecular dynamics simulation” *Journal of Crystal Growth* **537 (2020) 125607**. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125607>.
3. **H. El Azrak**, A. Hassani, F. Eddiai, M. Dardouri, K. Sbiaai, A. Hasnaoui, “NiAl thin film growth on Ni(001) substrate using molecular dynamics simulations” *EPJ Appl. Phys.* **91 (2020)**. <https://doi.org/10.1051/epjap/2020200186>
4. **H. EL Azrak**, A. Hassani, A. Makan, F. Eddiai, K. Sbiaai, A. Hasnaoui, “Molecular dynamics simulation of surface morphology during homoepitaxial growth of Copper homoepitaxial growth of Copper” *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **31301 (2019)**. <https://doi.org/10.1051/epjap/2019190080>.
5. F. Eddiai, M. Dardouri, A. Hassani, **H. El Azrak**, K. Sbiaai, A. Hasnaoui, “Structure stability and diffusion mechanism of Au tetramers on Ag (110) surface”. (*Sensor Lett.* **16, 386–390 (2018)**).
6. A. Hassani, **H. El Azrak**, F. Eddiai, M. Dardouri, K. Sbiaai, A. Tabyaoui, A. Hasnaoui, “Influence of the interface on the diffusion mechanisms during the hetero- epitaxial growth of Aluminum on Ni(100) substrate by molecular dynamics.” *J. Appl. Surf. Interface* **1 (1-3) (2017) 18-22**.
7. A. Hassani, **H. El Azrak**, F. Eddiai, M. Dardouri, A. Arbaoui, M. Monkade, K. Sbiaai, A. Tabyaoui, A. Hasnaoui, “Statistical investigations of the film- substrate interface during aluminum deposition on Ni(111) by molecular dynamics simulation.” *Superlattices Microstruct.* **2019;127(111):80-85**. doi:10.1016/j.spmi.2018.03.008
8. F. Eddiai, M. Dardouri, **H. El Azrak**, A. Hassani, K. Sbiaai, A. Hasnaoui, “Molecular-Dynamics Study of Self-Diffusion: Of the Au<sub>4</sub>; Au<sub>4</sub>/Ag (110) System” in: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., IOP Publishing, 2020: p. 12011*.
9. M. Dardouri, F. Eddiai, **H. El Azrak**, A. Hassani, L. El Atouani, A. Hasnaoui, K. Sbiaai, Y. Boughaleb, A. Arbaoui, “Anisotropy diffusion in monolayer growth of Au on Cu (110) by kinetic Monte Carlo method” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **693 (2019) 39–48**. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1723917>.
10. K. Sbiaai, M. Dardouri, A. Fathi, A. Arbaoui, A. Hassani, F. Eddiai, **H. El Azrak**, A. Hasnaoui, Y. Boughaleb, “First Au monolayer formation on Cu (110) surface” in: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., IOP Publishing, 2020: p. 12026*.

## Conférences, Congrès et Colloques Nationaux et Internationaux

### Communications orales

1. **H. El Azrak**, Hassani abdessamad, Eddiai Fouad, Dardouri Moloudi, El Atouani Lakbira, Sbiaai Khalid, Abdellatif Hasnaoui, Investigating NiAl alloy formation on Ni substrates: Molecular dynamics simulation **3<sup>rd</sup> International Conference on Advanced Materials for Photonics, Sensing and Energy Applications (Marrakech, Maroc - 30 oct.-1 nov. 2019)**
2. **H. El Azrak**, A. Hassani, F. Eddiai, M. Dardouri, K. Sbiaai, A. Hasnaoui, "Investigation of fcc and hcp island nucleated during homoepitaxial growth of copper by molecular dynamics simulation investigation" **VI<sup>ème</sup> Conférence Internationale Franco-Maghrébine de Nanosciences 'CFMN2018' Faculté des Sciences Ben M'sik, du 19 au 21 Mars 2018.**
3. **H. El Azrak**, A. Hassani, F. Eddiai, M. Dardouri, K. Sbiaai, A. Hasnaoui, Investigation of fcc and hcp island nucleated during homoepitaxial growth of copper by molecular dynamics simulation investigation. **LA 6<sup>ème</sup> EDITION DE LA JOURNEE DES DOCTORANTS 5 Avril 2018 à la FST de Settat.**
4. F. Eddiai , M. Dardouri, A. Hassani, **H. El Azrak**, K. Sbiaai, A. Hasnaoui, "Study the diffusion of system Pt4/Cu(110) by molecular dynamics simulation " **LA 6<sup>ème</sup> EDITION DE LA JOURNEE DES DOCTORANTS 5 Avril 2018 à la FST de Settat.**
5. M. Dardouri A. Hassani, **H. El Azrak**, F. Eddiai, A. Arbaoui, K. Sbiaai, A. Hasnaoui, "Kinetic monte carlo Simulation of 1-2D growth thin films of Au/Cu(110)", **VI<sup>ème</sup> Conférence Internationale Franco-Maghrébine de Nanosciences 'CFMN2018' Faculté des Sciences Ben M'sik, du 19 au 21 Mars 2018.**
6. F. Eddiai, M. Dardouri, A. Hassani, **H. El Azrak**, K. Sbiaai, A. Hasnaoui, "Molecular dynamics simulation of system P t4/Cu(110)", **VI<sup>ème</sup> Conférence Internationale Franco-Maghrébine de Nanosciences 'CFMN2018' Faculté des Sciences Ben M'sik, du 19 au 21 Mars 2018.**

### Communications Affichées

1. **H. El Azrak**, A.Hassani, M. charafi,K. Sbiaai, A. Hasnaoui  $8^{ème}$  rencontre nationale des jeunes **chercheurs** en physique au 21-22 décembre 2015 à la faculté des sciences ben msik à casablanca"the investigation of roughness of nickel epitaxyon Ni(110) surface by molecular dynamic simulation"
2. **H. ElAzrak**, A.Hassani, M. charafi,K. Sbiaai, A. Hasnaoui casa Nano and Smart Materials for Renewable Energy " qui s'est tenue 28, 29 Avril 2016 à la Faculté des Sciences Ben M'sik"the study of growth thin film of copper on cu(111) substrat by molecular dynamic simulation"

3. **H. ElAzrak**, A.Hassani, A. Makan, K. Sbiaai, A. Tabyaoui, A. Hasnaoui, 10ème congrès francophone de genie des proceeds CFGP 2016 tenue à Safi “*The study of growth thin films roughness of nickel on (110) surface at high incidence energy by molecular dynamic simulation*”
4. **H. ElAzrak**, A.Hassani, F. Eddiai, M. Dardouri, A. Makan, K. Sbiaai, A. Tabyaoui, A. Hasnaoui, 4ème édition de la ‘JournéeDoctorant 20 avril 2016 à Settat “*The investigation of homoepitaxiale growth of copper on Cu(111) surface at low incidence energy by molecular dynamics simulation.*”.
5. A. Eddias, A. Hassani, **H. El Azrak**, M. Dardour, A. Makan, K. Sbiaai, A. Tabyaoui, A. Hasnaoui, 4ème édition de la ‘JournéeDoctorant 20 avril 2016 à Settat “*The study of growth thin films roughness of nickel on (111) surface at low incidence energy by molecular dynamics simulation*”.
6. A. Eddias, A. Hassani, **H. El Azrak**, M. Dardour, A. Makan, K. Sbiaai, A. Tabyaoui, A. Hasnaoui, “International meeting on Nono and Smart Materials for Renewable” au 28-29 aprile 2015 à la faculté des sciences ben msik à Casablanca “*The investigation of roughness of Nickel epitaxy on Ni(110) surface at low incidence energy by molecular dynamics simulation*”.
7. **H. El. Azrak**, A.Hassani, F. Eddiai, M. Dardouri, K. Sbiaai, A. Tabyaoui, A. Hasnaoui, Journée scientifique sur les Matériaux avancés : Application et Devenir, le 02 juin 2016 à la faculté polydisciplinaire de Khouribga “*The thin film growth of copper on Cu (111) surface by molecular dynamics simulation*”.
8. F. Eddias, A. Hassani, **H. El Azrak**, M. Dardouri, A. Makan, K. Sbiaai, A. Tabyaoui, A. Hasnaoui, Journée scientifique sur les Matériaux avancés : Application et Devenir, le 02 juin 2016 à la faculté polydisciplinaire de Khouribga “*The study of growth thin films roughness of nickel on (100) surface at high incidence energy by molecular dynamics simulation*”.
9. A. Hassani, **H. El Azrak**, F. Eddiai, M. Dardouri, K. Sbiaai, A. Tabyaoui, A. Hasnaoui, 1st International Materials Science and Engineering for Green Energy Conference, le 28-30 Mars 2017 à Agadir “*Study The Growth Thin Films and Anisotropic S Molecular dynamics study of growth and interface structure during aluminum deposition on Ni(001) substrate at high temperature*”.
10. A. Bendaraa, A. Hassani, **H. El Azrak**, F. Eddiai, M. Dardouri, K. Sbiaai, A. Tabyaoui, M. M. Charafi, A. Hasnaoui, 1st International Materials Science and Engineering for Green Energy Conference, le 28-30 Mars 2017 à Agadir “*Study The Growth Thin Films and Anisotropic S ‘homoepitaxial growth thin films of nickel on ni (111) surface at high temperature by molecular dynamic simulation*”
11. F. Eddias, A. Hassani, **H. El Azrak**, F. Adiaai, M. Dardouri, K. Sbiaai, A. Fathi, A. Hasnaoui, 1st International Materials Science and Engineering for Green Energy Conference, le 28-30 Mars 2017 à Agadir “*Study The Growth Thin Films and Anisotropic S ‘structure stability and diffusion mechanism of Pt tetramers on Cu (110) surfaces and au tetramers on Ag (110) surfaces*”

12. **H. El Azrak**, A. Hassani, F. Eddiai, M. Dardouri , K. Sbiaai , A. Hasnaoui, 1st International Materials Science and Engineering for Green Energy Conference, le 28-30 Mars 2017 à Agadir “ homoepitaxial study of silver on ag (111) by the simulation of molecular dynamics”
13. A. Hassani, **H. El Azrak**, F. Eddiai, M.Dardouri, M.Monkade. A.Arbaoui, A. Hasnaoui., A. Hasnaoui.1st International Materials Science and Engineering for Green Energy Conference May 10-12, 2017 Ifran, Morocco. “Investigation of interface structure of adsorption the Aluminum monolayer on Ni (110) surface by molecular dynamics simulation “.
14. **H. El Azrak**, A. Hassani, F. Eddiai, M. Dardouri, M. Monkade. A. Arbaoui, K. Sbiaai, A. Hasnaoui. 1st International Materials Science and Engineering for Green Energy Conference May 10-12, 2017 Ifran, Morocco. “Investigation of fcc and hcp island nucleated during homoepitaxial growth of copper by molecular dynamics simulation”.
15. M. Dardour, A. Hassani, **H. El Azrak**, F. Eddiai, M. Dardouri, M. Monkade. A. Arbaoui, A. Hasnaoui. 1st International Materials Science and Engineering for Green Energy Conference May 10-12, 2017 Ifran, Morocco. “Epitaxial growth and morphology transition of system Ag/Cu(110): KMC Simulations”.