



Royaume du Maroc
 Université Sultan Moulay Slimane
 Faculté des Sciences et Techniques
 Beni Mellal



THÈSE DE DOCTORAT

Pour l'obtention du grade de :
Doctorat

Discipline : **Physique**

Spécialité :
Physique des Matériaux

Présenté par :

Fouad EDDIAI

Étude du comportement des îlots sur des surfaces métalliques par dynamique moléculaire

Effectué au sein du :
 Laboratoire : **Sciences des Matériaux, des Mathématiques et de la
 Modélisation (LS3M)**

Soutenue le **26 Juin 2021** à 10h devant le jury composé du :

Mr. L. OUFNI	PES	À la FST, Beni Mellal	Président & Rapporteur
Mr. A HADER	PH	À la CRMF, Settati	Rapporteur
Mr. K. SAADOUNI	PES	À l'ENSA, Berrechid	Rapporteur
Mr. M IDIRI	PH	À la FS, Ben M'Sik	Examineur
Mr. My. M. CHARAFI	PH	À la FP, Khouribga	Examineur
Mr. A. FATHI	PA	À la FP, Khouribga	Invité
Mr. A. HASNAOUI	PES	À la FP, Khouribga	Directeur
Mr. K. SBIAAI	PH	À la FP, Khouribga	Co – directeur

Avant Propos

- Prénom et Non de l'auteur :

Fouad EDDIAI

- Laboratoire où les travaux ont été réalisés :

Laboratoire : **S**ciences des **M**atériaux, des **M**athématiques et de la **M**odélisation
(LS3M)

Faculté Polydisciplinaire de Khouribga
Université Sultan Moulay Slimane, Beni Mellale

- Mémoire intitulée :

**Étude du comportement des îlots sur des surfaces
métalliques
par la dynamique moléculaire**

- Prénom et Non des Directeurs de thèse :

des Directeur de thèse Mr. A. HASNAOUI Professeur à la FP, Khouribga
Co-directeur de thèse Mr. K. SBIAAI Professeur à la FP, Khouribga

Soutenue devant les Membres de jury composé de :

• <u>Président</u>	Mr. L. OUFNI	Professeur à la FST, Beni Mellal
• <u>Rapporteurs</u>	Mr. A HADER	Professeur à la CRMF, Settlat
	Mr. K. SAADOUNI	Professeur à l'ENSA, Berrechid
	Mr. L. OUFNI	Professeur à la FST, Beni Mellal
• <u>Examineurs</u>	Mr. M. IDIRI	Professeur à la FS Ben M'Sik, Casablanca
	Mr. My. M. CHARAFI	Professeur à la FP, Khouribga
• <u>Invité</u>	Mr. A. FATHI	Professeur à la FP, Khouribga

Dédicace

À la mémoire de mes parents,

À ma femme, pour son aide et sa patience

À mon fils, mohamed amine

pour son amour,

À mes frères, pour leurs soutiens,

leurs sacrifices,

et leurs aide infinies et...

À tous ceux qui me sont chers.

(وقل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله واطيعون)
والله ولي التوفيق

Remerciements

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à toutes les personnes que j'ai pu rencontrer au cours de cette thèse.

*Tout d'abord, je souhaite remercier Monsieur **Lhoucine OUFNI** professeur à la Faculté des Sciences et techniques de Beni Mellal, Université Sultan Moulay Slimane, d'avoir accepté de presider et rapporter mon travail de thèse. Mes remerciements les plus distingués vont à Monsieur **Khalid SAADOUNI** (professeur à l'Ecole Nationales des Sciences Appliquées de Berrechid. Université Hassan I), et Monsieur **Ahmed HADER** (professeur au CRMF de Settat. Université Hassan I) d'avoir accepté de juger mon travail en tant que rapporteurs. Merci également à Monsieur **Mohamed IDIRI** (professeur à la faculté des sciences, Université Hassan II de Casablanca), et Monsieur **Moulay Mustapha CHARAFI** (professeur à la faculté polydisciplinaire de Khouribga, université Sultan Moulay Slimane), d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse en tant qu'examinateurs. Monsieur **Ahmed FATHI** (professeur à la faculté polydisciplinaire de Khouribga, université Sultan Moulay Slimane), d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse en tant qu'invité. Leurs compétences dans le domaine et leurs conseils avisés ont permis de rendre ce manuscrit plus constructif.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères à mon directeur de thèse : **Pr. A. HASNAOUI** de la Faculté Polydisciplinaire de Khouribga (FPK), pour la confiance qu'il m'a témoigné en acceptant d'encadrer ce travail. Veuillez bien trouver ci-après ma reconnaissance pour tout ce vous m'avez appris, pour vos conseils précieux que vous m'avez prodigué tout au long de ma thèse, pour votre grande disponibilité et surtout pour votre esprit de recherche que vous avez su me transmettre, sans oublier votre grande qualité humaine. Aussi, je vous exprime ma plus grande reconnaissance pour m'avoir donné la chance de participer à de nombreuses conférences nationales et internationales.*

*Mes remerciements vont également à mon-codirecteur de thèse **Pr. K. SBIAAI** de la Faculté Polydisciplinaire de Khouribga (FPK), qui a co-encadré ce travail de thèse. Les nombreuses discussions, remarques et idées que j'ai eues avec lui, ont été très enrichissantes. Je*

lui exprime ma très profonde reconnaissance pour son efficacité, sa grande passion pour la recherche et sa grande disponibilité au cours de la préparation de ce travail de thèse. Merci pour tout le temps que vous m'avez accordé, vous m'avez transmis le sens de l'analyse, l'œil de critique et l'art d'écouter.

Les travaux rapportés dans ce mémoire ont été réalisés grâce à la contribution du **Pr. A. hassani**. Je lui exprime mon profond respect et ma reconnaissance pour sa patience, sa disponibilité et surtout ces judicieux conseils, qui ont contribué à orienter mes réflexions et mes pensées vers le sens de la recherche.

Je souhaite également remercier mes collègues de l'équipe **(LS3M)**, **Mr. M. Dardouri, H. El Azrak, A. bendarââ**, qui ont toujours été présents pour m'aider lorsque j'avais besoin d'aide. Ils sont mon moteur, ma source de motivation, ils n'ont jamais cessé de me soutenir, me supporter, m'encourager. Je n'aurais pas assez de mots pour vous remercier et vous dire ce que vous représentez pour moi. Merci d'avoir été là pour écarter les doutes, soigner les blessures et partager les joies.

Enfin, je remercie chaleureusement ma petite famille **EDDIAI, Amal, Mohamed amine** et à tous les membres de ma grande famille **EDDIAI, Najat, Kabira, Abdelah, Abdelmajide, Mohamed, Jamal, Samira, Adil, Brahim** qui m'ont toujours encouragée malgré la distance qui nous sépare. Merci à ma femme et à mes frères de m'avoir toujours soutenue dans mes choix et de m'avoir encouragé; c'est grâce à vous que j'ai pu réaliser mes études et faire cette thèse. Un grand merci à mon frère Adil qui m'a beaucoup orienté dans mes choix relatifs au domaine de la recherche scientifique. Un merci particulier à ma femme qui était toujours à mes côtés et qui m'a poussée pour se trouver là où je suis. Merci infiniment pour ton soutien, ton aide et tes conseils. La famille c'est le soutien moral et physique, merci.

Résumé

Le phénomène de la diffusion de surface à base des métaux est très riche en aspects physique et chimique. Ce domaine ne cesse d'attirer l'attention de la communauté scientifique et plus précisément les physiciens qui s'intéressent aux problèmes liés aux surfaces et interfaces. La maîtrise du comportement de la diffusion des éléments élémentaires tels que l'adatom, le dimer et les petits îlots (cluster) sur des surfaces métalliques et leurs conditions thermodynamiques à l'état statique et dynamique pendant la croissance, ce qui permet de prévoir le mode de cette croissance et la morphologie de ces surfaces.

Dans ce travail nous avons étudié les mécanismes du phénomène de diffusion des systèmes $X/Y(110)$ avec ($X = \text{Au}, \text{Pt}, \text{Ag}, \text{Cu}$) et ($Y = \text{Au}, \text{Pt}, \text{Ag}, \text{Cu}$). Cette étude utilise la méthode de simulation numérique telles que la dynamique moléculaire en se basant sur le modèle du potentiel d'interaction semi-empirique "Embedded Atom Method-EAM". Le choix de la surface (110) est justifié par l'anisotropie à la fois géométrique et énergétique. Dans un premier temps nous nous sommes focalisés sur l'étude du phénomène de la relaxation et l'énergie d'adsorption. Ce phénomène de relaxation décrit une variation de contraction ou de décontraction en position entre la couche supérieure et les inter-couches où entre les adatoms déposés et le substrat. L'énergie d'adsorption dépend de la nature du substrat, du type de l'élément élémentaire et de sa forme (T, N, L, S et I). En deuxième temps nous avons déterminé les valeurs des énergies d'activation, des énergies de liaison et des énergies de formation dans les différentes situations et formes pour les différents systèmes. Cette étude statique montre que les deux formes S et I sont plus stables que les autres formes.

L'évolution dynamique d'un tétramère pour les deux systèmes $\text{Pt}_4/\text{Cu}(110)$ et $\text{Au}_4/\text{Ag}(110)$ de différentes formes (S, T, N, L et I) et espacement dans une gamme de températures (300 – 600K) montre que les structures (4S, 4L, 4T, 4N) tendent vers la structure linéaire 4I la plus stable pour les deux systèmes. Cette transition de la géométrie est régit par l'alternance entre les deux mécanismes de diffusion, le saut simple à basses températures (300 – 400K) et l'échange à hautes températures (> 400K).

Finalement, nous avons terminé ce travail par l'étude de la diffusion des îlots du système $\text{Au}_n/\text{Ag}(110)$ avec $15 \leq n \leq 35$ atomes. D'après les résultats trouvés nous avons constaté que la température a un effet important sur le phénomène de croissance via la transition 2D vers 3D pour les grands îlots. Par contre la croissance des petits îlots est garantie par le phénomène de coalescence.

- Mots clés :

Diffusion de surface ; Simulation MD ; Défauts de surface ; Barrière Ehrlich-Schwoebel ; Transition des îlots 2D/3D ; Coalescence.

Abstract

The interest of surface diffusion problem has been steadily growing over the last decade. Indeed, Recently, the ability to observe and control phenomena at the atomic scale was acquired. Moreover, the development of new theoretical and computational methods, with the impressive evolution of datacenter computing, allowed us to give reliable theoretical results related to surface phenomena. In order to understand the surface diffusion problem, it is necessary to describe the mechanisms and the different thermodynamic conditions intervening during the growth on a surface.

In this thesis, we have studied the diffusion mechanisms for the systems $X/Y(110)$ with ($X = \text{Au}, \text{Pt}, \text{Ag}, \text{Cu}$) and ($Y = \text{Au}, \text{Pt}, \text{Ag}, \text{Cu}$) by molecular dynamic simulation. The metal-metal interaction has been modeled by the semi-empirical interaction potential "Embedded Atom Method-EAM". The choice of surface (110) is justified by geometric and energetic anisotropy. Initially we focused the study on the relaxation phenomenon and adsorption energy. This relaxation phenomenon describes a variation of contraction/deconstruction in position order between upper-layer and inter-layers. Second, it is also found that the dynamic evolution of a tetramer for the two systems $\text{Pt}_4/\text{Cu}(110)$ and $\text{Au}_4/\text{Ag}(110)$ of different forms and spacing (S, T, N, L and l) in a temperature range ($300 - 600\text{K}$) shows that the structures ($4S, 4L, 4T, 4N$) tend towards the most stable linear structure $4l$ for both systems. This geometry transition is governed by the alternation between the two diffusion mechanisms, the single jump at low temperature ($300 - 400\text{K}$) and the exchange at high temperature ($> 400\text{K}$).

Finally, we finished this work by studying the diffusion of islands system $\text{Au}_n/\text{Ag}(110)$ (with $15 \leq n \leq 35$ atoms). The results showed that, the temperature has a significant effect on the growth phenomenon by 2D to 3D transition for large islands. On the other hand, the growth of small islands is promoted by the coalescence phenomenon.

- Keywords :

Surface diffusion ; MD simulation ; Surface defects ; Ehrlich-Schwoebel barrier ; Islands transition 2D/3D ; Coalescence.

Table des matières

1	Notions générales sur la croissance cristalline	18
1.1	Introduction	20
1.2	Structure des surfaces cristallines	20
1.2.1	Définition	20
1.2.2	Relaxation de surface	21
1.2.3	Reconstruction de surface	22
1.2.4	Structure atomique d'une couche absorbée	24
1.3	Croissance sur une surface	25
1.3.1	Modes de la croissance sur une surface	25
1.3.2	Diffusion en surface et sites de nucléation	27
1.3.3	Croissance de nanostructures périodiques	28
1.3.3.1	Approche top-down	29
1.3.3.2	Approche bottom-up	29
1.3.3.3	Coexistence top-down et bottom-up	29
1.3.4	Phénomène de facettage	30
1.3.4.1	Défauts de surfaces	30
1.3.4.2	Stabilité des surfaces vicinales	32
1.4	Dépôts des couches minces	33
1.4.1	Dépôts en phase liquide : sol-gel	33
1.4.2	Dépôts en phase vapeur	34
1.4.2.1	Techniques PVD	34
1.4.2.2	Techniques CVD	35
1.4.2.3	CVD thermique	35
1.4.3	Applications	35
1.4.4	Avantages et inconvénients des différents procédés	35
1.5	Techniques expérimentales en science des surfaces : STM, LAMA et AFM	36
1.5.1	Microscope à effet tunnel «Scanning Tunneling Microscopy»	37
1.5.2	Ablation laser d'un aérosol de microparticules « The laser ablation of a microparticle aerosol »	38
1.5.3	Microscope à force atomique « Atomic Force Microscopy »	39
1.6	Conclusion	40
2	Méthodes numériques et modèles énergétiques	45

2.1	Introduction	47
2.2	Modèles des énergies	48
2.2.1	Énergie intermoléculaire	49
2.2.1.1	Énergie de répulsion-dispersion	49
2.2.1.2	Énergie électrostatique	50
2.2.2	Énergie intramoléculaire	50
2.2.2.1	Énergie de vibration de liaisons	51
2.2.2.2	Énergie de pliage	51
2.2.2.3	Énergie de torsion	51
2.3	Différents potentiels d'interaction	52
2.3.1	Potentiel de Lennard-Jones	53
2.3.2	Potentiel de Axilrod-Teller	54
2.3.3	Potentiel de Stillinger-Weber	54
2.3.4	Potentiel de Finnis-Sinclair	54
2.3.5	Potentiel de Sutton-Chen	55
2.3.6	Potentiel de Gupta	55
2.3.7	Potentiel de l'atome entouré (EAM)	55
2.4	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	56
2.5	Méthode de Monte Carlo Cinétique (KMC)	58
2.5.1	Utilisations et caractéristiques	58
2.5.2	Idée de base de la KMC	59
2.5.3	Algorithme KMC	60
2.6	Dynamique Moléculaire	62
2.6.1	Définition et description d'équations du mouvement	62
2.6.2	Algorithme DM	63
2.6.2.1	Pas du temps	64
2.6.2.2	Rayon de coupure	65
2.6.2.3	Conditions périodiques	66
2.6.3	Ensemble thermodynamiques	67
2.6.4	Grandeurs moyennes	68
2.6.5	Dynamique Moléculaire trempée	69
2.6.6	Dynamique moléculaire à température constante	69
2.7	Méthodes pour déterminer l'énergie d'activation et chemin de diffusion	70
2.7.1	Energie potentielle de surface et barrière de diffusion	70
2.7.2	Algorithmes de Minimisation	71
2.7.3	La méthode NEB « <i>Nudged Elastic Band</i> »	72
2.7.4	Méthode de glissement « <i>Drag method</i> »	74
2.8	Conclusion	74
3	Étude de la relaxation des adatoms sur des surfaces métalliques (110) de Pt, Au, Cu et Ag	78
3.1	Introduction	79
3.2	Description des simulations	79

3.2.1	Boite de simulation	79
3.2.2	Orientation cristalline (110)	80
3.2.3	Relaxation du substrat de surface (110)	81
3.3	Relaxation des surfaces et des adatoms	82
3.3.1	Relaxation multicouche	82
3.3.2	Relaxation du substrat avec adatome	83
3.3.2.1	Relaxation de l'adatome	84
3.3.2.2	Réponse des proches voisins à la présence de l'adatome	87
3.3.2.3	Variation de la longueur de liaison	87
3.4	Adatome sur des surfaces à marches	88
3.4.1	Relaxation des surfaces métalliques à marches	88
3.4.2	Relaxation de l'adatome et réponse des proches voisins	89
3.5	Conclusion	91
4	Étude énergétique des adatoms, dimères et tétramères sur des surfaces métalliques canalisées	94
4.1	Introduction	95
4.2	Diffusion sur une surface métallique et étude énergétique	95
4.2.1	Liaison atomique	95
4.2.2	Energie d'adsorption	96
4.2.3	Energie de liaison	97
4.2.3.1	Pour un adatome	97
4.2.3.2	Energies d'un dimère	98
4.3	Etude statique d'énergie de formation des tétramères	100
4.3.1	Formes possibles d'un tétramères	100
4.3.2	Énergie de formation des îlots tétramères	101
4.4	Énergie d'activation	101
4.4.1	Systèmes homogènes	102
4.4.2	Systèmes hétérogènes	103
4.4.2.1	Adatome attaché/détaché à un tétramère	104
4.4.2.2	Dimère attaché/détaché d'un tétramère	106
4.5	Conclusion	107
5	Étude des îlots tétramères des systèmes $Pt_4/Cu(110)$ & $Au_4/Ag(110)$	110
5.1	Introduction	111
5.2	Autodiffusion d'un adatome et d'un dimère sur la surface (110)	111
5.2.1	Autodiffusion d'un adatome isolé	112
5.2.2	Autodiffusion d'un adatome attaché à un tétramère	113
5.2.3	Autodiffusion d'un dimer isolé	114
5.2.4	Autodiffusion d'un dimère attaché	115
5.3	Étude dynamique de diffusion des tétramères	116
5.3.1	Résultats de la simulation	116
5.3.1.1	Système $Pt_4/Cu(110)$	117

5.3.1.2	Système $Au_4/Ag(110)$	119
5.3.2	Discussions des résultats	120
5.4	Étude du phénomène de coalescence de deux tétramères	122
5.4.1	Présentation du système	123
5.4.2	Résultats de la simulation	123
5.4.2.1	Étude statique	123
5.4.2.2	Étude dynamique	125
5.4.3	Étude statistique : durée de vie et temps de coalescence	128
5.5	Conclusion	132
6	Étude de coalescence & phénomène de transition 3D	137
6.1	introduction	138
6.2	Étude statique et dynamique de diffusion système : $Au_{\sim n}/Ag(110)$	138
6.2.1	Description du système $Au_{\sim n}/Ag(110)$	138
6.2.2	Étude statique des îlots	139
6.2.3	Étude dynamique	140
6.3	Étude du phénomène de transition 2D à 3D	142
6.3.1	Barrière Ehrlich-Schwoebel (ES)	143
6.3.2	Résultats et discussion	145
6.3.2.1	Résultats de diffusion par simulation	145
6.3.2.2	Taux de croissance τ_{3D} et τ_{2D}	149
6.4	Etude de la coalescence pour les systèmes Au_{15} ; $Au_{2-9}/Ag(110)$	150
6.4.1	Résultats de la simulation	151
6.4.2	Discussion du résultat	153
6.5	Conclusion	155
	Conclusion générale et perspectives	160

Introduction générale

La nanoscience et la nanotechnologie impliquent d'étudier et de travailler avec la matière sur une échelle ultra-petite et traitent de l'exploration, la caractérisation et l'application de matériaux nanostructurés. Ce champs a connu une grande prospérité et devenue un domaine de recherche émergent pour lequel des études importantes ont révolutionné le nanosystème [1, 3]. Les promesses et les possibilités sont vastes ; par exemple, les nanomachines transformeront la médecine moderne en recherche de cellules cancéreuses pour en délivrer des médicaments [4, 5]. Les nanomatériaux ont suscité un grand intérêt pour les technologies optiques [6, 7], électriques, composantes électroniques et applications mécaniques [8]. Parmi eux les nanocatalyseurs [9, 12] ont ouvert de nouvelles voies de développement de médicaments, de conversion d'énergie propre [13], de décontamination de l'environnement et de chimie verte pour la production de produits chimiques fins.

Dans ce contexte, les nanomatériaux à base de métaux de transition présentent un intérêt particulier pour l'utilisation de nanocatalyseurs [14, 16] hétérogènes à base de métaux de transition, les nanomatériaux contiennent les espèces catalytiques qui effectuent l'activation du substrat, et la réaction catalytique se déroule sur la surface métallique supportée provoquant ainsi sélectivité et efficacité. Afin d'obtenir des nanoparticules (NP) nanométriques actives catalytiquement, la taille des NP des métaux de transition doit être limitée à quelques dizaines à plusieurs milliers d'atomes. Par conséquent, ces NP de métaux de transition doivent être stabilisés par des dendrimères, des polymères, des liquides ioniques (IL) et des supports solides inorganiques tels que la silice, l'alumine, l'argent, le cuivre, l'or, le platine, la zircone, le carbone, etc... En effet, les stabilisateurs jouent un rôle crucial et affectent les propriétés catalytiques.

Actuellement, la progression des outils de calcul est encore tellement rapide qu'un simple ordinateur est équivalent, en termes de puissance de calcul, aux supercalculateurs qu'il y a une quinzaine d'années. Réaliser des simulations à l'échelle atomique, qui nécessitent d'effectuer d'un grand nombre d'opérations par seconde, est donc maintenant à la portée des ingénieurs et des chercheurs. L'utilisation de la dynamique moléculaire (DM) et des méthodes de Monte-Carlo (MC) date des années 1950, et l'intérêt pour ces techniques ne cesse de croître dans la communauté des matériaux. Outre l'augmentation de la puissance des moyens de calcul discutée plus haut, les raisons d'un tel engouement sont, d'une part, les avancées récentes en théorie de la matière condensée (par exemple, supraconducteurs, magnétorésistance géante), d'autre part, les progrès spectaculaires dans les techniques de caractérisation à l'échelle ato-

mique (par exemple, microscopie haute résolution, sonde atomique tomographique...), qui vont contribuer à revisiter dans les prochaines années, un grand nombre de concepts laissés en suspens dans le domaine de la métallurgie (transformation de phase, plasticité...), mais aussi, plus largement, en sciences des matériaux.

Mais, malgré ces progrès récents, l'échelle atomique reste encore difficilement accessible expérimentalement dans de nombreux domaines (par exemple, dommage d'irradiation dans les constituants des centrales nucléaires, plasticité dans les matériaux polymères...). Les simulations à l'échelle atomique et, notamment, la dynamique moléculaire constituent alors un outil d'investigation très précieux.

Cependant, un large éventail de méthodes s'offre aux chercheurs en sciences des matériaux qui désirent modéliser leurs systèmes d'études. Mais chaque méthode est cloisonnée à des échelles spatiales et temporelles spécifiques (Fig.1 montre les différents groupes de méthodes de modélisation numérique utilisées en sciences des matériaux).

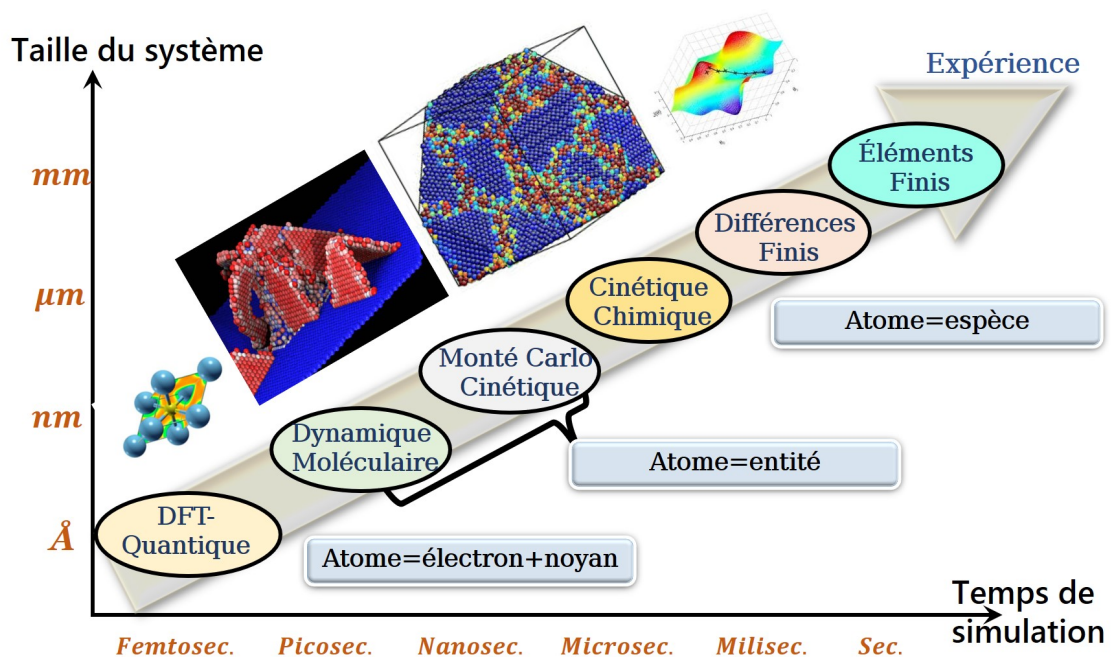


Figure : 1 – Méthodes de simulation numérique dans les échelles de temps et d'espace.

La modélisation moléculaire regroupe l'ensemble des méthodes numériques permettant de simuler un système à un niveau microscopique [17, 20]. Les différentes méthodes existantes permettent d'accéder à des informations structurales et/ou dynamiques du système étudié.

Notre choix s'est porté sur la Dynamique Moléculaire Classique [21, 22]. Dans ce contexte, en 1983 Daw et Baskes [23, 24] ont proposé une approche semi-empirique basée sur la méthode quasi-atomique appelée méthode de l'atome entouré (EAM : Embedded Atom Method).

Cette méthode permet de décrire les interactions d'un système à N corps prenant mieux en compte les propriétés électroniques de ces systèmes. Elle trouve surtout son application dans l'étude des métaux de transitions. Elle a déjà été appliquée par plusieurs chercheurs [25, 34] pour plusieurs problèmes et elle a donné de bons résultats pour des systèmes de grandes tailles. Le travail de recherche de ce mémoire de thèse s'insère justement dans le cadre de cette réflexion puisqu'il traite le problème de la diffusion surfacique moyennant des approches phénoménologiques ou semi-empiriques.

L'objectif de cette thèse est donc de combler, dans une certaine mesure, le manque de connaissances concernant la diffusion des matériaux métalliques par l'utilisation de simulations numériques de type dynamique moléculaire classique. Nous nous sommes en particulier concentrés sur la diffusion des adatoms et des adparticules sur des surfaces métalliques, permettant ainsi de comparer les résultats obtenus pour des nanoparticules avec ceux pour des systèmes massifs ou à une dimension, qui sont bien établis dans la littérature.

Nous représentons nos travaux de recherche en trois parties. La première partie consiste à faire des simulations par la DM d'un adatome et d'un dimère déterminant les différents processus de diffusion ainsi que la prédominance de chacun d'entre eux. Cette analyse nous permet d'une part, de calculer les différentes énergies d'activation (statique ou dynamique) et l'effet de la température pendant leurs diffusions. D'autre part, nous pouvons prévoir le type de croissance homoépitaxiale et hétéroépitaxiale. Les travaux de la deuxième partie de cette thèse sont consacrés à la simulation (en temps réel) de l'étude de la stabilité d'un ilot tétramère à différentes formes ainsi que la coalescence de deux tétramères sur une large surface métallique de type (110). Enfin, dans une troisième partie nous proposons une étude dynamique des clusters de grandes tailles pour bien comprendre et contrôler leur diffusion et leur stabilité ainsi que leur coalescence, en utilisant les simulations par la DM des clusters à différentes tailles, suivi d'une étude du phénomène de transition 2D à 3D. A ce stade nous avons calculé la barrière de « Ehrlich-Schwoebel » qui peut avoir lieu lors de la diffusion des adatoms au voisinage d'une marche [35, 37].

Afin de présenter ce travail, nous avons composé ce manuscrit en six chapitre.

- **Dans le premier chapitre**, nous allons présenter les concepts de base et des généralités sur la surface cristalline et leur croissance. Aussi nous allons donner la description des divers modèles théoriques rapportés dans la littérature pour l'étude de la diffusion en passant en revue les différents modes de croissances, les mécanismes pouvant avoir lieu dans chaque mode ainsi que les méthodes expérimentales utilisées dans les techniques de dépôt de couches minces, et un bref aperçu sur les techniques expérimentales des sciences des surfaces.
- Dans le **deuxième chapitre**, nous allons présenter en détail les méthodes théoriques, les méthodes empiriques d'une part et les méthodes semi-empiriques d'autre part, la façon dont sont calculées les différentes contributions à l'énergie potentielle totale du système

(énergie intramoléculaire, énergie de dispersion-répulsion, énergie électrostatique, ...). Plus exactement, nous allons présenter les outils de simulation susceptibles d'être utilisés pour l'étude de la diffusion en temps réel comme la méthode de la DM, la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT) et la Méthode de Monte Carlo Cinétique (KMC).

- **Le troisième chapitre** a pour but d'étudier la relaxation des couches du substrat et des adatoms selon les trois directions sous l'effet d'interactions mutuelles entre les atomes, ainsi que de calculer les longueurs des liaisons entre l'adatome et ses proches voisins.
- **Le quatrième chapitre** s'intéressera à l'étude d'identification des mécanismes de migration. Pour cela, nous avons utilisé les outils d'analyse de structure pour caractériser la structure des configurations relaxées et la structure au cours de la migration pour essayer d'identifier les mécanismes de migration. Une mesure de la barrière énergétique a été ensuite réalisée par l'utilisation de la méthode « **EAM** » sur la terrasse avec un adatome et dimère isolé ou attaché à un îlot.
nous sommes
- **Dans le cinquième chapitre** nous étudierons La dynamique de croissance pour les îlots tétramères des métaux Au et Pt à différentes formes. Ainsi, nous sommes intéressés au comportement de la diffusion et à la stabilité de deux systèmes (a- tétramères de platine sur un substrat de cuivre de surface (110) " $Pt_4/Cu(110)$ "), b- tétramères d'or sur un substrat d'argent de surface (110) " $Au_4/Ag(110)$ ").
- **Le sixième chapitre** de ce rapport portera sur l'étude de la diffusion des îlots pour différentes tailles " $Au_n/Ag(110)$ " de transition 2D-3D ainsi que leur coalescence pour le système d'or sur un substrat d'argent de surface (110) " $Au_{15}; Au_m/Ag(110)$ " avec ($m = 0, 2, \dots, 9$), par la méthode de la DM.

Enfin, nous concluons ce manuscrit en rappelant les principales avancées que nous avons apportées aux différentes questions abordées puis nous proposerons également quelques perspectives de recherche comme pistes pour poursuivre nos travaux de recherche.

Références

- [1] G. M. Whitesides, "**Nanoscience, nanotechnology, and chemistry**", (*Small*, vol. 1, no. 2, pp. 172–179,(2005)), [https://doi : 10.1002/sml.200400130](https://doi.org/10.1002/sml.200400130).
- [2] L. Cademartiri and G. A. Ozin, "**Concepts of nanochemistry**", (*John Wiley et Sons*,(2009)).
- [3] C. Wang, "**Nanomatériaux à base de métaux de transition pour la catalyse.**", (*Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier*,(2017)).
- [4] D. L. Eubanks, M. E. Palanski, J. Swart, M. M. Hammond, and J. Oguntebi, "**Creativity in Early and Established Career : Insights into Multi-Level Drivers from Nobel Prize Winners**", (*J. Creat. Behav.*, vol. 50, no. 4, pp. 229–251,(2016)), [https://doi : 10.1002/jocb.70](https://doi.org/10.1002/jocb.70).
- [5] D. J. Anderson et al., "**Batch-Fabricated Thin-Film Electrodes for Stimulation of the Central Auditory System**", (*IEEE Trans. Biomed. Eng.*, vol. 36, no. 7, pp. 693–704,(1989)), [https://doi : 10.1109/10.32101](https://doi.org/10.1109/10.32101).
- [6] S. Schwarz et al., "**Strong exciton-photon coupling in monolayer heterostructures in tunable microcavities**", (*CLEO Sci. Innov. CLEO-SI 2015*, no. c, p. 2267,(2015)), [https://doi : 10.1364/CLEO-SI.2015.STh3M.8](https://doi.org/10.1364/CLEO-SI.2015.STh3M.8).
- [7] S. Schwarz et al., "**Two-dimensional metal-chalcogenide films in tunable optical microcavities**", (*Nano Lett.*, vol. 14, no. 12, pp. 7003–7008,(2014)), [https://doi : 10.1021/nl503312x](https://doi.org/10.1021/nl503312x).
- [8] A. Valero, "**Fonctionnalisation d'électrodes de silicium nanostructuré par couches nanométriques de diélectrique par ALD : une protection active versatile pour des micro-supercondensateurs ultra-stables en milieux aqueux**", (*Université Grenoble Alpes (ComUE)*,(2020)).
- [9] C. Ornelas, J. Ruiz, L. Salmon, and D. Astruc, (*Adv. Synth. Catal.*, vol. 350, no. 6, pp. 837–845,(2008)), [https://doi : 10.1002/adsc.200700584](https://doi.org/10.1002/adsc.200700584).
- [10] J.-M. Basset, R. Psaro, D. Roberto, and R. Ugo, "**Modern surface organometallic chemistry**", (*John Wiley et Sons*, (2009)), [https://doi : 10.1002/9783527627097](https://doi.org/10.1002/9783527627097).
- [11] A. Fihri, M. Bouhrara, B. Nekoueishahraki, J. M. Basset, and V. Polshettiwar, "**Nano-catalysts for Suzuki cross-coupling reactions**", (*Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 10, pp. 5181–5203,(2011)), [https://doi : 10.1039/c1cs15079k](https://doi.org/10.1039/c1cs15079k).
- [12] K. Philippot and P. Serp, "**Concepts in nanocatalysis**", (*Nanomater. Catal.*, vol. 1, pp. 1–54,(2013)).
- [13] A. Eddiai, M. Meddad, K. Sbiaai, Y. Boughaleb, A. Hajjaji, and D. Guyomar, "**A new technique for maximizing the energy harvested using electrostrictive polymer**

- composite**", (*Opt. Mater. (Amst).*, vol. 36, no. 1, pp. 13–17, (2013)), [https://doi : 10.1016/j.optmat.2013.07.014](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.07.014).
- [14] L. Meziane, "**Nanomatériaux mono et bimétalliques à forte anisotropie magnétique**", ((2016)), <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01885496>.
- [15] J. D. A. Pelletier and J. M. Basset, (*Acc. Chem. Res.*, vol. 49, no. 4, pp. 664–677,(2016)), [https://doi : 10.1021/acs.accounts.5b00518](https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00518).
- [16] N. Yan, C. Xiao, and Y. Kou, "**Transition metal nanoparticle catalysis in green solvents**", (*oord. Chem. Rev.*, vol. 254, no. 9–10, pp. 1179–1218,(2010)), [https://doi : 10.1016/j.ccr.2010.02.015](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.02.015).
- [17] C. L. Brooks "**Computer simulation of liquidss**", (*Springer*,(1989))
- [18] D. Frenkel and B. Smit, "**Understanding molecular simulation : from algorithms to applications**", (vol. 1. Elsevier, (2001)).
- [19] M. Tuckerman, "**Statistical mechanics : theory and molecular simulation**", (*Oxford university press*, (2010)).
- [20] S. Yip, "**Handbook of materials modeling**", (*Springer Science and Business Media*, (2007)).
- [21] B. J. Alder and T. E. Wainwright, "**Studies in molecular dynamics. I. General method**", (*J. Chem. Phys.*, vol. 31, no. 2, pp. 459–466, (1959)), [https://doi : 10.1063/1.1730376](https://doi.org/10.1063/1.1730376).
- [22] A. Rahman, "**Perspective on "correlations in the motion of atoms in liquid argon"**", (*Theor. Chem. Acc.*, vol. 103, no. 3–4, pp. 263–264, (2000)), [https://doi : 10.1007/s002149900020](https://doi.org/10.1007/s002149900020).
- [23] M. S. Daw and M. I. Baskes, "**Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals**", (*Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 17, pp. 1285–1288,(1983)), [https://doi : 10.1103/PhysRevLett.50.1285](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.1285).
- [24] M. S. Daw and M. I. Baskes, "**Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals**", (*Phys. Rev. B*, vol. 29, no. 12, pp. 6443–6453, (1984)), [https://doi : 10.1103/PhysRevB.29.6443](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.6443).
- [25] K. Sbiaai, Y. Boughaleb, J. Y. Raty, A. Hajjaji, M. Mazroui, and A. Kara, (*J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 14, no. 11–12, pp. 1059–1065,(2012)).
- [26] K. Sbiaai, Y. Boughaleb, M. Mazroui, and A. Kara, "**Dynamics of Cu monomer, dimer and trimer on Ag (110)(1 × 2) missing-row reconstructed surface**", (*Surf. Interface Anal.*, vol. 45, no. 11, pp. 1702–1708, (2013)), [https://doi : 10.1002/sia.5310](https://doi.org/10.1002/sia.5310).
- [27] M. Dardouri, K. Sbiaai, A. Hassani, A. Hasnaoui, Y. Boughaleb, and A. Arbaoui, "**Silver monolayer formation on Cu(110) by kinetic Monte Carlo method**", (*Eur. Phys. J. Plus*, vol. 134, no. 4, pp. 1–10, (2019)), [https://doi : 10.1140/epjp/i2019-12503-8](https://doi.org/10.1140/epjp/i2019-12503-8).
- [28] M. Dardouri, A. Hassani, A. Hasnaoui, A. Arbaoui, Y. Boughaleb, and K. Sbiaai, "**Kinetic Monte Carlo simulations of coverage effect on Ag and Au monolayers growth on Cu (110)**", (*J. Cryst. Growth*, vol. 522, no. June, pp. 139–150,(2019)), [https://doi : 10.1016/j.jcrysgro.2019.06.024](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.06.024).
- [29] A. Hassani 1,(*), A. Makan, K. Sbiaai, A. Tabyaoui and A. Hasnaoui, "**Étude De La Croissance Des Couches Minces D'Aluminium Sur Un Substrat Ni (001) Par**

- La Dynamique Moléculaire",** (1^{er} Congrès de Génie Civil, Ingénierie Structurale et Environnement, Settat, 25-26 Juin(2014)).
- [30] W. Xu and J. B. Adams, **"W dimer diffusion on W(110) and (211) surfaces"**, (*Surf. Sci.*, vol. 339, no. 3, pp. 247–257, (1995)), [https://doi : 10.1016/0039-6028\(95\)00654-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00654-0).
- [31] E. Randich and T. M. Gerlach, **"Chemical vapor deposition"**, (*Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 3, no. 2, p. 140, (1982)), [https://doi : 10.1007/BF02892363](https://doi.org/10.1007/BF02892363).
- [32] H. H. Wu and D. R. Trinkle, **"Cu/Ag EAM potential optimized for heteroepitaxial diffusion from ab initio data"**, (*Comput. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 2, pp. 577–583, (2009)), [https://doi : 10.1016/j.commatsci.2009.09.026](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2009.09.026).
- [33] E. Elkoraychy, K. Sbiaai, M. Mazroui, Y. Boughaleb, and R. Ferrando, **"Numerical study of hetero-adsorption and diffusion on (100) and (110) surfaces of Cu, Ag and Au"**, (*Surf. Sci.*, vol. 635, no. 100, pp. 64–69, (2015)), [https://doi : 10.1016/j.susc.2014.12.009](https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.12.009).
- [34] H. El Azrak, A. Hassani, K. Sbiaai, and A. Hasnaoui, **"Investigating the potentialities of Ni3Al alloy formation on Ni substrates : Molecular dynamics simulation"**, (*J. Cryst. Growth*, vol. 537, 125607, (2020)), [https://doi : 10.1016/j.jcrysgro.2020.125607](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125607).
- [35] C. G. Johansen, H. Huang, and T. M. Lu, **"Effects of three-dimensional Ehrlich-Schwoebel barrier on texture selection during Cu nanorod growth"**, (*Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 12, (2007)), [https://doi : 10.1063/1.2771525](https://doi.org/10.1063/1.2771525).
- [36] Y. Sugimoto, M. Abe, S. Hirayama, N. Oyabu, O. Custance, and S. Morita, **"Atom inlays performed at room temperature using atomic force microscopy"**, (*Nat. Mater.*, vol. 4, no. 2, pp. 156–159, (2005)), [https://doi : 10.1038/nmat1297](https://doi.org/10.1038/nmat1297).
- [37] R. L. Schwoebel and E. J. Shipsey, **"Step motion on crystal surfaces"**, (*J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 10, pp. 3682–3686, (1966)), [https://doi : 10.1063/1.1707904](https://doi.org/10.1063/1.1707904).

Chapitre 1

Notions générales sur la croissance cristalline

Les progrès en science de la formation des solides, en particulier la croissance des couches minces, et des besoins industriels promettent un riche avenir pour les chercheurs en physique dans une nouvelle activité technologique. Il est crucial que les détails microscopiques de différents mécanismes de diffusion, les propriétés énergétiques de la surface et la nature de leurs interactions atomiques représentent une importance considérable dans la croissance épitaxiale. Cet engouement gouverne directement le mode de la croissance, ainsi la fabrication des bonnes couches minces à base des métaux.

Sommaire

1.1	Introduction	20
1.2	Structure des surfaces cristallines	20
1.2.1	Définition	20
1.2.2	Relaxation de surface	21
1.2.3	Reconstruction de surface	22
1.2.4	Structure atomique d'une couche absorbée	24
1.3	Croissance sur une surface	25
1.3.1	Modes de la croissance sur une surface	25
1.3.2	Diffusion en surface et sites de nucléation	27
1.3.3	Croissance de nanostructures périodiques	28
1.3.3.1	Approche top-down	29
1.3.3.2	Approche bottom-up	29
1.3.3.3	Coexistence top-down et bottom-up	29
1.3.4	Phénomène de facettage	30
1.3.4.1	Défauts de surfaces	30

1.3.4.2	Stabilité des surfaces vicinales	32
1.4	Dépôts des couches minces	33
1.4.1	Dépôts en phase liquide : sol-gel	33
1.4.2	Dépôts en phase vapeur	34
1.4.2.1	Techniques PVD	34
1.4.2.2	Techniques CVD	35
1.4.2.3	CVD thermique	35
1.4.3	Applications	35
1.4.4	Avantages et inconvénients des différents procédés	35
1.5	Techniques expérimentales en science des surfaces : STM, LAMA et AFM	36
1.5.1	Microscope à effet tunnel «Scanning Tunneling Microscopy»	37
1.5.2	Ablation laser d'un aérosol de microparticules « The laser ablation of a microparticle aerosol »	38
1.5.3	Microscope à force atomique « Atomic Force Microscopy »	39
1.6	Conclusion	40

1.1 Introduction

En physique des matériaux, la croissance des couches minces (CM) est un domaine de recherche très important en raison de son lien direct avec l'activité de la technologie industrielle, précisément la fabrication de surface/interfaces et leur évolution [1, 2]. Actuellement, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique et le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, aussi que des actionneurs micro ou l'enregistrement sur bande (stockage d'une grande densité).

Le phénomène de la diffusion des adatoms et de la coalescence des ilots jouent un rôle important dans cette croissance des couches minces. Dans le but de compréhension de cette optique fastidieuse de CM, la connaissance de différents mécanismes de diffusion en surface apparait comme nécessité.

Dans ce chapitre nous présentons un bref aperçu sur la structure des surfaces cristallines et leurs croissance, et sur les techniques expérimentales de croissances des couches minces et leurs applications dans les nombreux domaines.

1.2 Structure des surfaces cristallines

1.2.1 Définition

Au cours de cette partie, nous allons donner un aperçu sur des cas particuliers de surfaces cristallines taillées d'une structure cubique à faces centrées.

La condition nécessaire pour comprendre les propriétés de cette surface est la connaissance de l'arrangement des atomes de la surface. A cette échelle atomique, la 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. Ce dernier peut être vu, en première approximation, comme un empilement compact et régulier d'atomes.

Il existe au sein du cristal des plans de haute symétrie où la densité des atomes est plus élevée qu'ailleurs. Ces plans atomiques denses apparaissent naturellement lorsque le cristal est taillé ; ce sont aussi des plans naturels de croissance des cristaux et ils forment des facettes caractéristiques. Ils sont obtenus à partir d'un coupage du cristal suivant un plan cristallographique portant des indices appelés indices de Miller $[h,k,l]$. La représentation de ces plans, tout comme leurs directions respectives notées $[100]$, $[110]$ et $[111]$, est donnée sur la Fig.1.1. Les propriétés de surface que nous proposons d'étudier dans le cadre de ce travail de thèse dépendent fortement de ces indices de Miller et en particulier la symétrie (110). D'autre part, depuis longtemps, on sait que la minimisation de l'énergie libre de surface conduit à des réarrangements atomiques : des relaxations ou des reconstructions.

La structure CFC est définie par un motif élémentaire de 4 atomes par maille, l'un à l'origine et les trois autres aux centres des faces du cube, et une valeur de coordinance égale à 12. Il a une compacité de 0.74. La diagonale d'une face du cube correspond à 4 rayons atomiques soit pour le paramètre de maille : $a = 4r/\sqrt{2}$ et la distance interatomique est égal à $b = a/\sqrt{2}$.

Ces trois plans sont schématisés sur la Fig.1.1 ; le coupage suivant ces trois plans donne des surfaces avec différentes caractéristiques, et le nombre n correspond aux voisins les plus proches d'un atome (égal à 4 pour la surface (001) et (110), 6 pour une surface (111)).

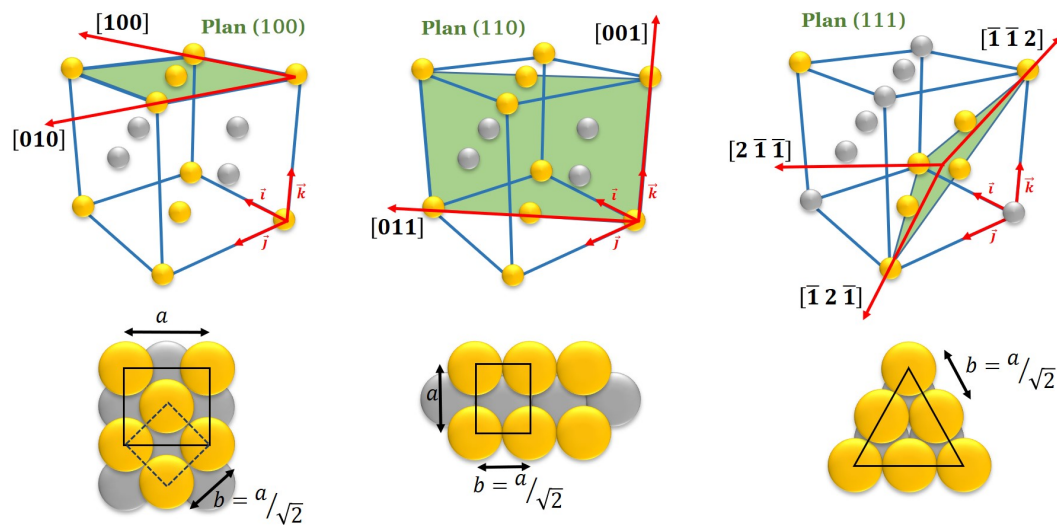


Figure : 1.1 – Présentation géométrique des plans (100), (110) et (111) dans le cas d'une structure cristalline cubique à faces centrées.

1.2.2 Relaxation de surface

Dans la plupart des cas, les surfaces métalliques subissent une simple relaxation dans laquelle la distance entre le plan de surface et le plan sous-jacent est modifiée (voir Fig.1.2(a)), ainsi que la distance entre les atomes sans changement de la périodicité de la surface (voir Fig.1.2(b)). Pour expliquer la façon dont laquelle les atomes de surface peuvent se relaxer, il existe un modèle très connu de Finnis et Heine [3]. Ce modèle dit que la relaxation est due à une petite contraction au sien du plan de surface et que cette contraction est plus importante pour les surfaces les moins denses.

Lorsqu'on coupe un cristal pour former une surface, les atomes de cette dernière se réarrangent afin de diminuer les corrugations de la densité de charge. Ce qui induit au déplacement des électrons d'atomes sous l'effet d'attraction électrostatique pour pénétrer dans le cristal

comme il est schématisé sur la Fig.1.2(c). Pour les surfaces denses, les corrugations électroniques sont assez plates ce qui induit à de faibles contractions. Par contre, dans le cas des surfaces moins denses, ces contractions deviennent plus importantes.

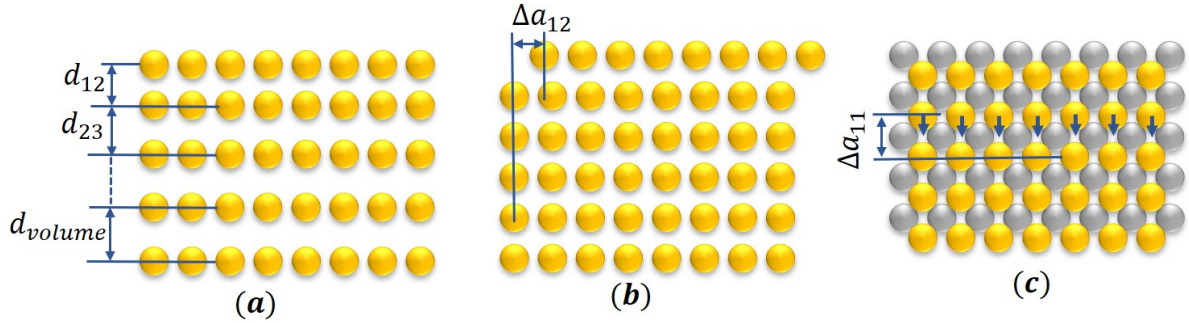


Figure : 1.2 – Représentation schématique de : (a) relaxation normale ; (b) relaxation latérale et (c) illustration du modèle de Finnis Heine pour la relaxation inter-couche des métaux.

1.2.3 Reconstruction de surface

Les surfaces reconstruites sont désignées par leurs périodicités par rapport à une surface normale ou non reconstruite. La Fig.1.3 illustre un exemple de ces surfaces.

Une reconstruction est désignée par sa périodicité par rapport au réseau de la surface non reconstruite. La maille de reconstruction sera désignée par la base (a_s, b_s) que l'on repère par rapport à la base (a, b) de la maille non reconstruite. L'exemple illustré dans la Fig.1.3(a) montre une reconstruction de surface à symétrie hexagonale. La démarche consiste à définir les vecteurs de base du réseau de reconstruction en fonction des vecteurs de base du réseau du plan sous-jacent. Ici on remarque que $\|a_s\| = \|b_s\| = \sqrt{3}\|a\|$ et que la base (a_s, b_s) est tournée de 30° par rapport à la base (a, b) . Par convention, on notera cette reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$.

D'une façon générale, une reconstruction de surface s'écrit :

$$\left(\frac{\|a_s\|}{\|a\|} \times \frac{\|b_s\|}{\|b\|} \right) \times R\theta \quad (1.1)$$

où θ est l'angle de rotation entre les deux bases. Il faut noter que les notations qui désignent le motif de la maille (P pour primitive, C pour centrée...) s'utilisent aussi pour les reconstructions. Aussi la reconstruction illustrée en Fig.1.3-b et -c pourra indifféremment se noter $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ ou $C(2 \times 2)$ [4].

Cette nomenclature s'applique aussi au cas des reconstructions induites par le dépôt d'un adsorbant sur un substrat, en gardant la base du substrat comme référence.

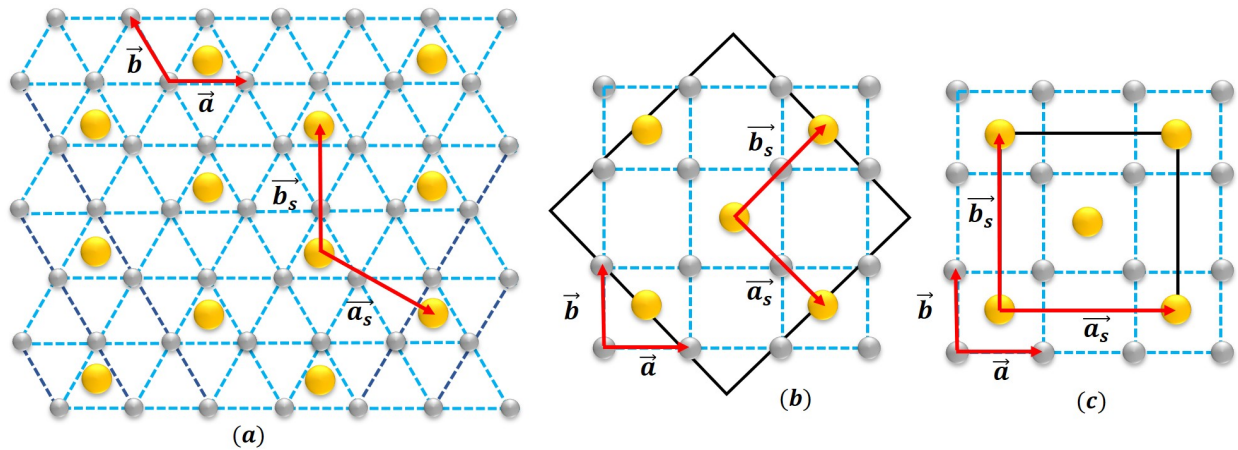


Figure : 1.3 – (a) Représentation d’une reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ d’un réseau hexagonal. (b) Deux représentations d’une même reconstruction sur réseau carré : $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ ou $C(2 \times 2)$.

Selon Titmuss et al. [5], nous allons présenter et expliquer ces trois types de reconstructions :

- **Reconstructions sans changement dans la densité de la couche :** certaines surfaces subissent des relaxations par le déplacement latéral de leurs atomes, diminuant la symétrie de la couche et pas la densité. Dans cette classe de reconstructions, $c(2 \times 2)$ est le type de reconstruction le plus connu qui caractérise la surface (100) de tungstène “W”. Comme il est illustré dans la Fig.1.4(a), les atomes de la surface de tungstène sont déplacés latéralement suivant la direction [101] pour produire des chaînes en zigzag [6].
- **Reconstructions avec changement dans la densité de la couche :** reconstructions de surface de grande échelle produisant un changement dans la densité du plan de surface. Ces types de reconstruction ont été identifiés sur plusieurs surfaces métalliques notamment Pt [7], Au [8] et Ir [9]. Les plans de surface de ces métaux ayant un réseau carré parfait passent à une configuration quasi-hexagonale connu sous le nom “phase hex”. En effet, la reconstruction (5×1) est la plus connue et elle est présentée sur la Fig.1.4(b).
- **Reconstruction en rangée manquante “missing row reconstruction” :** la surface (110) des métaux cfc est la surface la moins dense parmi les surfaces de bas indices. Par conséquent, elle a une faible densité atomique à la surface et une grande énergie de surface ce qui la rend la plus susceptible à se reconstruire. De nombreuses études expérimentales ont en effet montré que les surfaces (110) d’Ir [9], Pt [7] et Au [8] peuvent se reconstruire spontanément selon la structure “missing row” comme présenté sur la Fig.1.4(c). Ce type de reconstruction est caractérisé par des profonds sillons et par la présence de facettes (111) sur les bords de ces sillons.

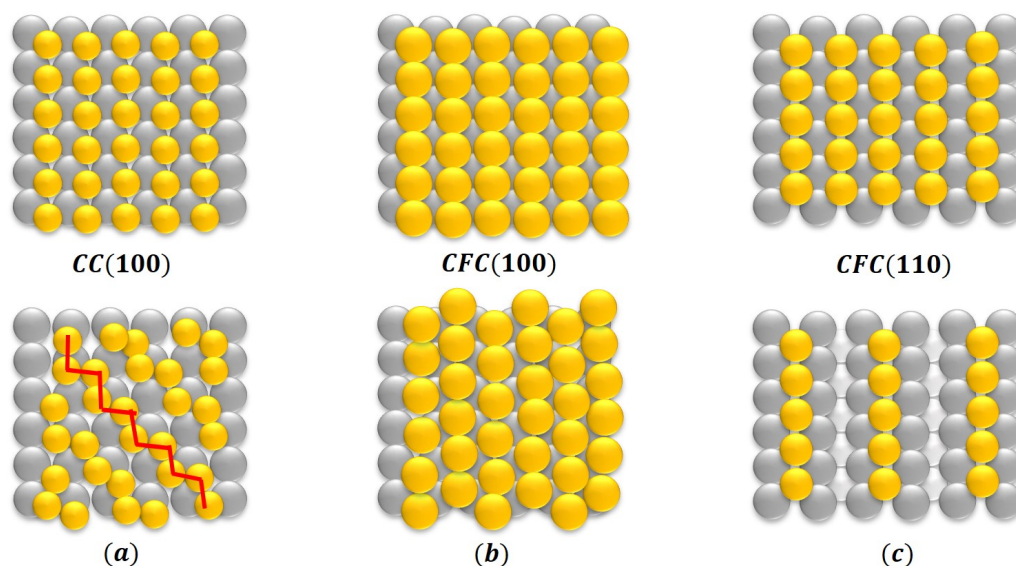


Figure : 1.4 – *Illustration des trois types de reconstructions d’une surface métallique : (a) reconstruction zig-zig $c(2 \times 2)$; (b) reconstruction hex (1×5) ; (c) reconstruction de rangée manquante “missing row”.*

1.2.4 Structure atomique d’une couche absorbée

Le phénomène de la reconstruction peut être aussi engendré par le dépôt d’un adsorbant sur la surface d’un substrat. En effet, dans le cas d’une hétéroépitaxie, une différence entre les rayons atomiques des adsorbats et les atomes du substrat influence la relaxation de la couche déposée. Cette différence est due essentiellement à la différence de nature entre les adsorbats et le substrat. Dans le cas où les deux rayons sont proches, la monocouche adsorbée peut parfaitement adopter le réseau sous-adjacent et par conséquent les paramètres de maille de la couche adsorbée et de la surface du substrat sont identiques en parlant ainsi d’une pseudomorphie (Fig.1.5-a).

Dans le cas où la différence de paramètres de maille entre l’adsorbat et le substrat est importante, dite "misfit" mismatch et exprimée en pourcentage, il y aura deux cas de réseaux de paramètres de maille :

- Les deux réseaux ne coïncident jamais ; on parle d’incommensurabilité.
- Les réseaux d’adsorbat et de substrat coïncident en certains points, une superstructure de périodicité définie est formée, on parle de reconstruction de surface.

Le mode de relaxation des monocouches dans le cas d’une hétéroépitaxie dépend du rapport r_{ads}/r_{sub} .

Les deux cas $r_{ads} > r_{sub}$ et $r_{ads} < r_{sub}$ sont illustrés dans un cas 1D sur la Fig.1.5-(b;c), avec une périodicité identique pour la reconstruction égale à 10 atomes du substrat. Cette diffé-

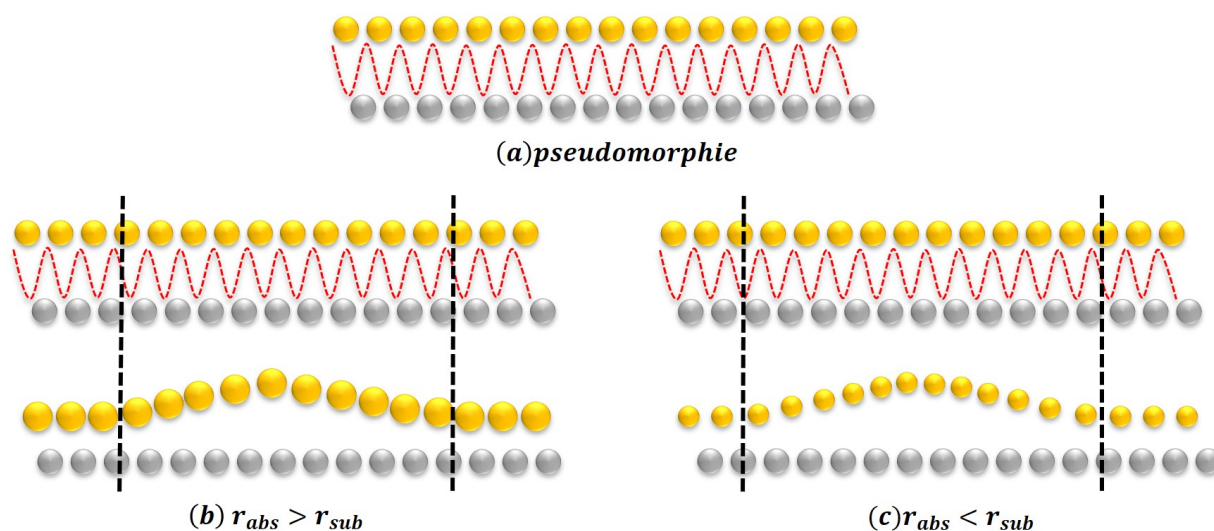


Figure : 1.5 – *Trois Structure atomique d'une couche adsorbée sur un substrat. (a) pseudomorphie, (b) et (c) formation d'un moiré de reconstruction. Ondes en rouge pointillé sont représentées les variations de potentiel du substrat sur la surface*

rence de réseau montre que les positions des différents atomes adsorbés ne sont pas les mêmes sur toute la surface. Donc cette différence d'environnement va produire une modulation de hauteur des atomes adsorbés, illustrée sur la même figure. Dans le cas de grandes mailles, la structure spécifique engendrée par ces modulations de hauteur, de quelques fractions de distance interatomique (de l'ordre de quelques dizaines de picomètres), est usuellement appelée "moiré de reconstruction" [10].

1.3 Croissance sur une surface

1.3.1 Modes de la croissance sur une surface

Les atomes, lorsqu'ils atteignent la surface du substrat, vont s'agglomérer pour former des ilots (à différents tailles) de croissance. C'est à partir de ces ilots que se forme la structure des couches. L'énergie de la couche adsorbée possède deux contributions principales : l'énergie de volume et l'énergie de surface. L'énergie de surface est positive et augmente en fonction de la taille des clusters, alors que l'énergie de volume est négative et diminue avec la taille des agglomérations. Pour continuer à croître, le germe tend à minimiser son énergie. De ce fait, il doit dépasser une taille limite à partir de laquelle la contribution volumique est plus importante que la contribution surfacique (Fig.1.6)[11].

Lors de la croissance des couches minces, l'énergie élastique accumulée dans le système augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche adsorbée. La relaxation de cette énergie conduit à trois modes de croissance différents. Ces modes dépendent du bilan d'énergie de surface du système substrat-couche, noté [12].

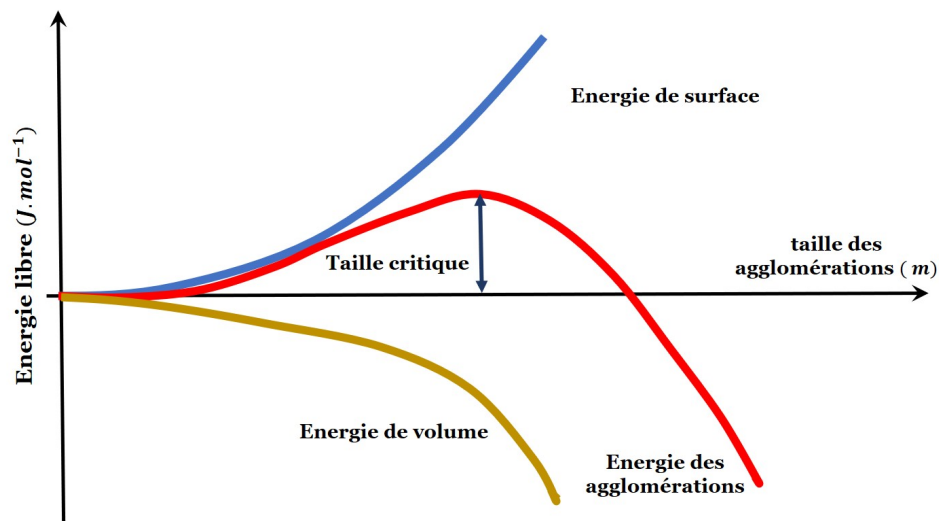


Figure : 1.6 – *Énergie du germe en fonction des énergies de volume et de surface.*

$$\Delta\gamma = \gamma_{couche} - \gamma_{substrat} + \gamma_{interface/substrat-couche} \quad (1.2)$$

Où γ_{couche} , $\gamma_{substrat}$ et $\gamma_{interface/substrat-couche}$ sont respectivement les énergies de surface de la couche adsorbée, du substrat et de l'interface couche/substrat.

- Si $\Delta\gamma < 0$, le mode de croissance est dit de Franck-van der Merwe ou bidimensionnel [13]. Ce mode est favorisé lorsque $\gamma_{interface/substrat-couche}$ est faible et que $\gamma_{substrat}$ est élevée, généralement, lorsque les liaisons entre les atomes du substrat sont plus fortes qu'avec les atomes déposés. La mobilité des adatoms est très élevée (forte diffusion de surface) et la surface reste plane au niveau atomique au cours de la croissance. Ce type de croissance a lieu lorsque le désaccord de paramètre de maille entre la couche croissante et le substrat n'excède pas typiquement dix pour-cent (Fig.1.7(a)).
- A l'inverse, si $\Delta\gamma > 0$, le mode de croissance est dit de Volmer-Weber ou tridimensionnel [14], et la croissance s'effectue par la formation des îlots. Ce type de croissance se produit lorsque les adatoms sont plus fortement liés entre eux qu'avec les atomes du substrat et que $\gamma_{substrat}$ est faible (Fig.1.7(c)).
- Le troisième mode de croissance est dit de Stranski-Krastanov [15], c'est un mode mixte qui combine les deux modes de croissance précédents. Au début, la croissance est bidimensionnelle jusqu'à une épaisseur critique (une ou plusieurs monocouches atomiques) au-delà de laquelle, la croissance devient tridimensionnelle. L'origine de cette transition entre les deux modes bidimensionnel et tridimensionnel pourrait s'agir d'une relaxation de l'énergie élastique emmagasinée dans le film, due à une différence de paramètre de taille entre le substrat et le film, qui causerait des défauts dans le film (Fig.1.7(c)).

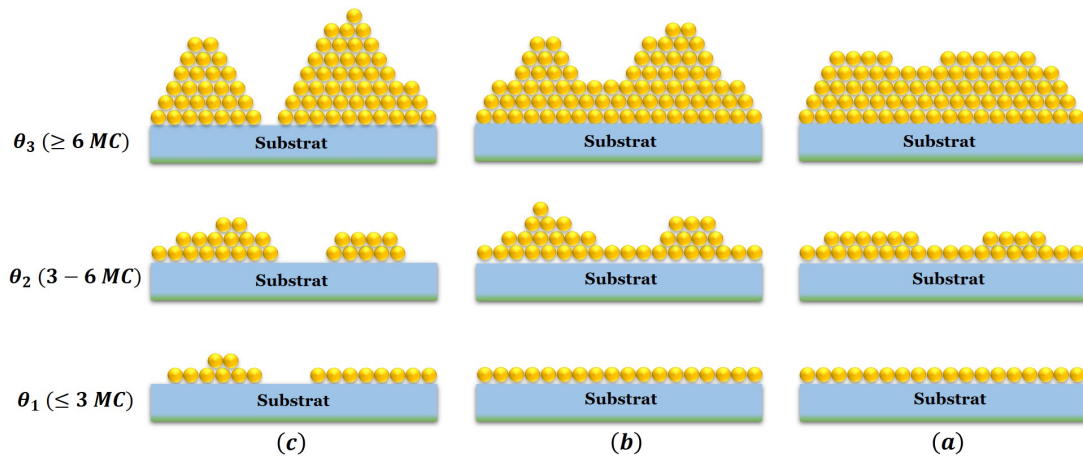


Figure : 1.7 – Différents modes de croissance sur une surface en fonction du taux de couverture ($\theta_1 < \theta_2 < \theta_3$). (a) Mode Frank-van der Merwe; (b) Mode Volmer - Weber; (c) Mode Stranski - Krastanov.

1.3.2 Diffusion en surface et sites de nucléation

Le dépôt des adsorbés sur des surfaces est accompagné par plusieurs phénomènes tels que la désorption ou la diffusion. Ces processus peuvent avoir lieu si et seulement si l'énergie fournie aux adatoms est supérieure à la hauteur de la barrière de potentiel. La Fig.1.8(a) illustre le piégeage d'un atome déposé sur la surface (adatome) par un puits de potentiel.

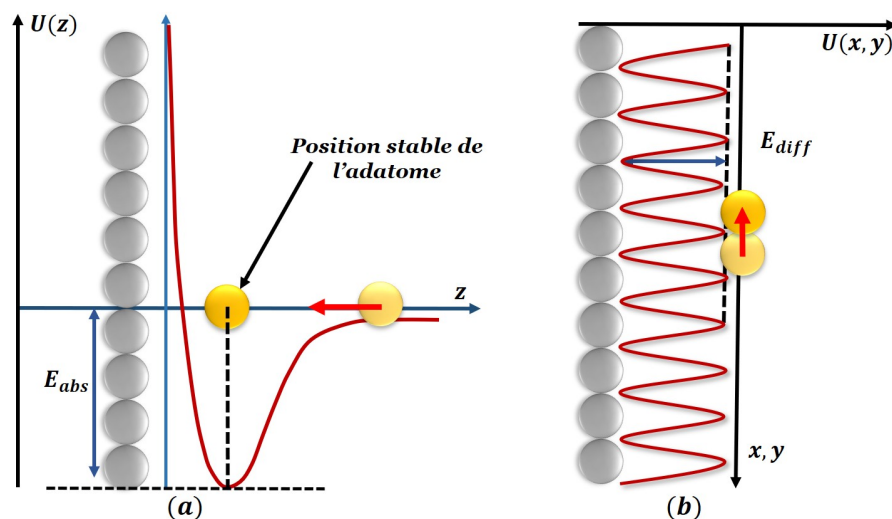


Figure : 1.8 – Représentation schématique des puits de potentiel d'une surface.

Par ailleurs, l'arrangement atomique à la surface engendre une modulation du potentiel parallèlement à celle-ci, comme illustré dans la Fig.1.8(b). La barrière de potentiel est comprise entre deux minima successifs dans le plan de la surface, autrement dit entre deux sites

d'adsorption voisins. Cette barrière du potentiel est reliée au coefficient de diffusion par la loi d'Arrhenius. Cette loi traduit l'effet thermique sur la diffusion des adatoms [16, 17] :

$$D = D_o \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1.3)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann, T la température et D_o la constante de diffusion, appelée aussi préfacteur exponentiel. Exprimée en $\text{cm}^2.\text{S}^{-1}$, cette constante est indépendante de la température. Et E_a est la barrière de diffusion.

La particule qui diffuse en surface va rencontrer des puits de potentiel locaux plus profonds engendrés par des "défauts". Ces défauts peuvent être par exemple des marches, des crans, des lacunes, ou encore des contaminants résiduels. La minimisation de l'énergie du système pourra passer par différents processus de diffusion dont un certain nombre est illustré sur la Fig.1.9. Un adatome piégé par un puits de potentiel local pourra être libéré si l'énergie qui lui est fournie est suffisante, par exemple avec un recuit.

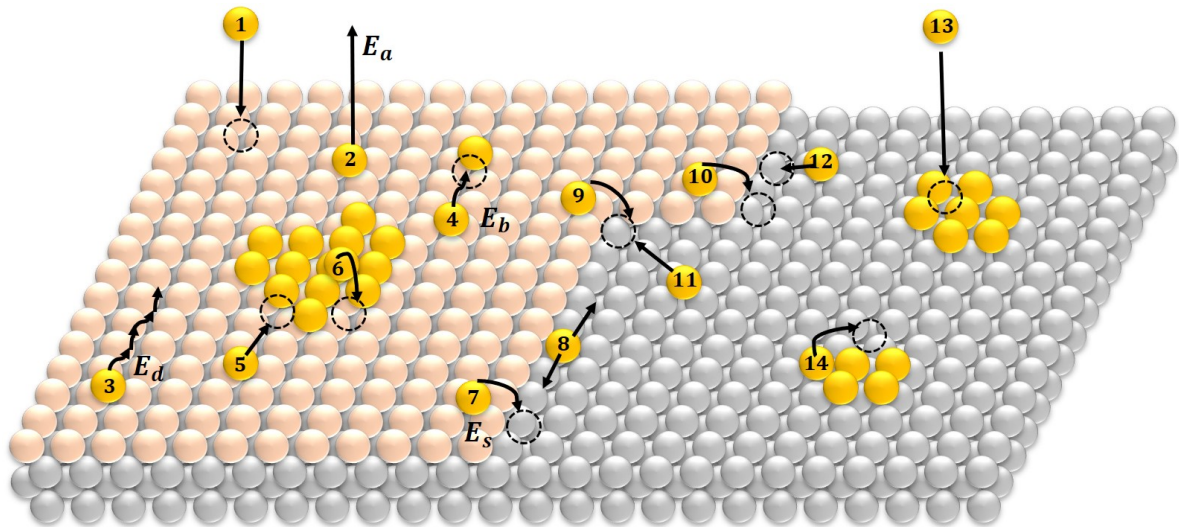


Figure : 1.9 – Phénomènes pouvant avoir lieu sur une surface. (1) Dépôt d'un adatome ; (2) ré-évaporation ou désorption ; (3) Diffusion simple sur la surface ; (4) formation d'un dimère ; (5) attachement d'un adatome sur un îlot ; (6) Mécanisme d'échange ; (7) saut vers une marche ; (8) diffusion au bord d'une marche ; (9) saut vers un cran ; (10) saut vers un coin ; (11) attachement à un cran ; (12) attachement à un bord de marche ; (13) dépôt d'un adatome sur un îlot ; (14) diffusion en bord d'îlot.

1.3.3 Croissance de nanostructures périodiques

Afin de mieux contrôler l'homogénéité et la périodicité des sites de nucléation, on doit faire un choix adéquat du substrat. Par conséquent on peut contrôler ou orienter la croissance. En revanche, deux approches sont alors envisageables : une approche dites « top-down » qui se fait par une création artificielle des sites de nucléation grâce à la lithographie ou gravure. La

deuxième approche est notée « bottom-up » qui se fait en utilisant des surfaces naturellement pré-structurées comme des surfaces auto-organisées ou des surfaces vicinales.

1.3.3.1 Approche top-down

Namatsu et al. se sont focalisés sur la fabrication d'un transistor à un électron en combinant lithographie électronique et oxydation. Ce dispositif à base de Si et Si oxydé présente bien les oscillations de conductance attendues à 30K [18]. A. Nakajima et al. utilisent les propriétés de la gravure anisotrope pour positionner un îlot et une grille flottante entre deux nanoélectrodes de Si servant de source et de drain. A 77 K, ils mettent en évidence des oscillations de courant source-drain dues au blocage de Coulomb et des décalages de tension seuil dus à la quantification [19].

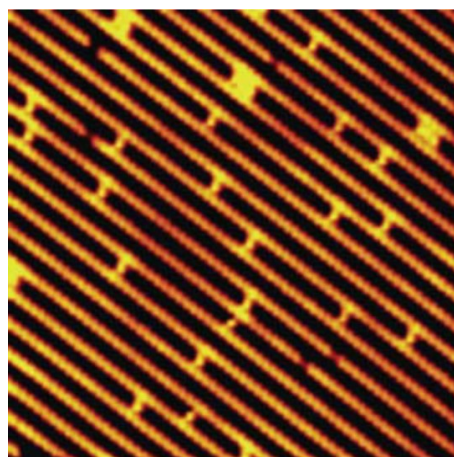


Figure : 1.10 – Image STM montrant la surface de Pt (110)–(1×2) après le dépôt d'une quantité de sous-couche de Pt. Des adatoms uniques et de petites îles sont observés dans les creux de la reconstruction de la ligne manquante. Les films STM révèlent que les atomes de Pt dans les auges effectuent une diffusion à marche aléatoire unidimensionnelle. La zone imagée est de $140 \times 140 \text{ Å}$ [20].

1.3.3.2 Approche bottom-up

Connell et al., réalisent une double jonction tunnel en positionnant entre une pointe STM et un substrat conducteur d'or, des nanoparticules d'or de 2nm entourées de ligands [21]. Ces dispositifs leur permettent de mettre en évidence l'effet tunnel à un électron, d'étudier les modifications de cet effet en fonction du pH et de la nature des ligands. Ils concluent que les énergies d'effet tunnel à un électron peuvent être modifiées par des récepteurs chimiques entourant des nanoparticules. Ils démontrent que l'intégration d'une nanoparticule dans une structure permet la détection de modifications de propriétés chimiques de sa surface.

1.3.3.3 Coexistence top-down et bottom-up

Chen et al. ont fabriqué en combinant lithographie électronique et "ionized cluster beam deposition" un dispositif à multiples jonctions tunnels, comportant des îlots d'or de 2 à 3 nm

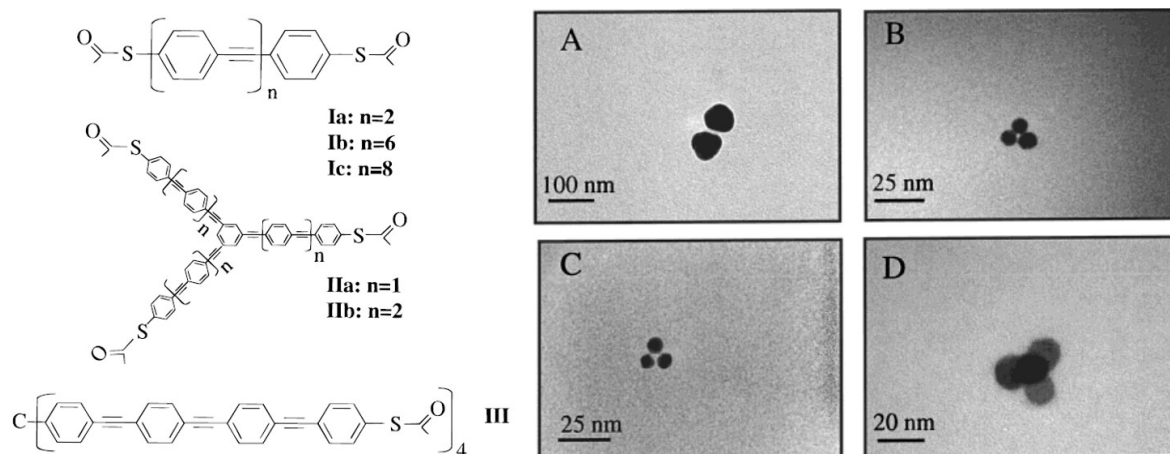


Figure : 1.11 – Micrographies électroniques à transmission de (A) 30 nm de diamètre dimère de nanoparticules d'argent ponté par une structure phénylacétylène Ic dans Schéma 1, trimères de nanoparticules d'or de 8 nm de diamètre (B) et (C) pontés par les structures phénylacétylène IIa et IIb, respectivement, et (D) 8 nm nanoparticules d'or de diamètre pontées par la structure phénylacétylène III dans le schéma 1[21].

de diamètre formé spontanément entre deux nanocontacts d'or séparés de 30nm. Le phénomène de blocage de coulomb est clairement identifié à 77 K [22].

Klein et al. combinent lithographie électronique et chimie du mouillage pour positionner un nanocristal issu d'une solution colloïdale d'or ou de CdSe en contact tunnel avec deux nanoélectrodes [23]. Le dispositif ainsi créé présente lui aussi des caractéristiques I(V) en accord avec le modèle de blocage de Coulomb à $T = 77$ K et 4.2 K. L'intérêt des solutions colloïdales est confirmé par Sato et al. qui proposent de fixer des nanoparticules d'or de 10nm de diamètre (entre des nanoélectrodes fabriquées par lithographie électronique) sur un substrat de SiO_2 recouvert d'un agent d'adhésion de type aminosilane [24]. Leur dispositif présente un blocage de Coulomb à 4.2 et 77 K.

1.3.4 Phénomène de facettage

Le problème d'une surface vicinale se manifeste essentiellement dans sa stabilité qui n'est pas toujours assurée. Cependant, un facettage est observé, c'est-à-dire la formation d'une succession de facettes d'orientations différentes peut être notée sur la surface. Il faut signaler que ce processus peut être obtenu soit de façon spontanée ou induite par le dépôt d'un adsorbat.

1.3.4.1 Défauts de surfaces

Généralement, la surface d'un cristal n'est pas parfaite. Elle contient des défauts atomiques appelées marches. Ces marches sont donc les frontières entre les différents plans atomiques présents à la surface d'un cristal. La quantité ou la longueur totale d'une marche sur une

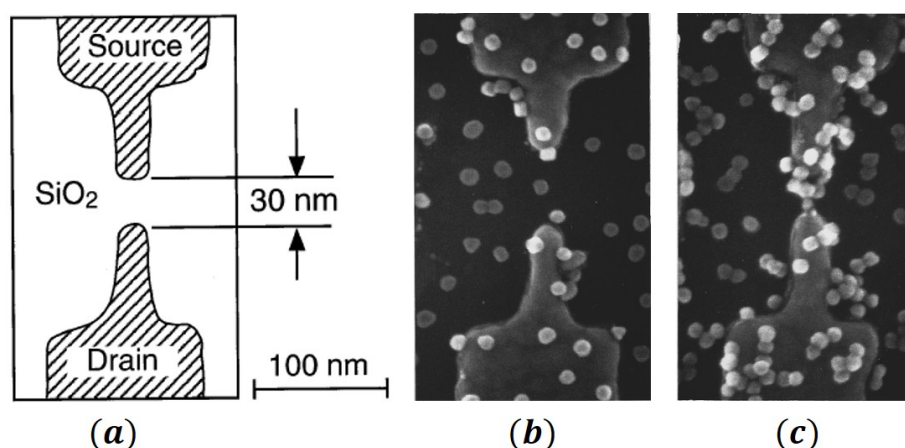


Figure : 1.12 – (a) Une vue planaire des motifs d'électrodes métalliques au voisinage d'un espace de 30 nm formé par lithographie par faisceau d'électrons et évaporation du métal. (b) Dépôt en sous-monocouche de particules colloïdales d'or par traitement à l'aminosilane. (c) L'enchaînement des particules colloïdales d'or par traitement au dithiol [24].

surface à l'équilibre augmente avec la température. Dans la réalité, une surface de haute symétrie n'existe plus dès qu'elle dépasse quelques μm^2 . On entend alors par surface de haute symétrie ou surface nominale, une surface dont les marches sont éloignées les unes des autres, par rapport à l'échelle de la longueur des phénomènes qui se produisent en surface.

Les surfaces obtenues en coupant un cristal le long d'une direction légèrement inclinée par rapport aux plans atomiques sont composées d'une succession de terrasses de largeurs égales, séparées par des marches monoatomiques (Fig.1.13). Elles sont appelées **surfaces vicinales** ou **surfaces à marches**.

Si nous regardons de près une surface vicinale et précisément à l'échelle atomique, nous observons qu'elle est constituée de terrasse et de marches, ces dernières pouvant être droites ou crantées. Par analogie à une surface nominale ou normale, la surface vicinale est à son tour caractérisée par des indices de Miller $h_{vic}, k_{vic}, l_{vic}$, la direction $[h_{vic}k_{vic}l_{vic}]$ correspondant à la normale à la surface moyenne. Il faut noter que ces indices dépendent de l'angle de la désorientation, de la largeur des terrasses et de la densité des marches associées. Ces surfaces sont caractérisées par leur angle de désorientation par rapport à la surface nominale, par la largeur des terrasses L , la période Λ de bord de marche à bord de marche et la hauteur des marches h (Fig.1.13).

En réalité, les marches ne sont pas droites à grande échelle de longueur. Elles sont formées de parties droites, séparées par des crans ("kinks" en anglais). Ce sont des discontinuités des bords de marches et leur nombre augmente avec la température. D'autre part, une surface vicinale présente un réel intérêt pour la croissance, car les bords des marches constituent des sites d'attachement favorables pour les adatoms (atomes adsorbés, liés uniquement aux atomes de la surface au-dessous d'eux) [25].

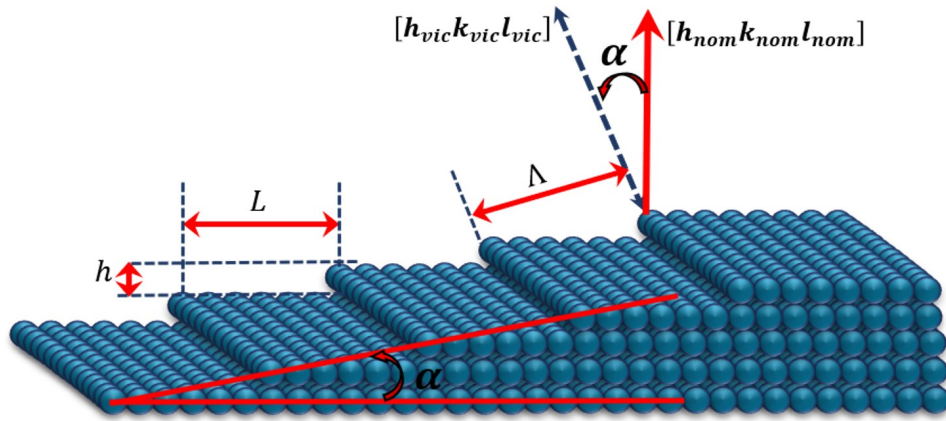


Figure : 1.13 – Représentation schématique d'une surface vicinale, avec α l'angle de désorientation par rapport à la surface nominale, L la largeur des terrasses, Δ la période de bord de marche à bord de marche et h la hauteur des marches, toutes ces valeurs étant définies par les indices de Miller h_{vic}, k_{vic} et l_{vic} .

1.3.4.2 Stabilité des surfaces vicinales

Une surface en général est caractérisée par son énergie libre. Dans le cas d'une surface vicinale idéale, cette énergie s'écrit généralement comme la somme de trois termes :

- Une énergie de terrasse ou énergie de la surface nominale,
- Une énergie de marche,
- Une énergie d'interaction de marche.

L'énergie libre totale peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\gamma(\alpha) = \gamma_{nom} + \frac{\beta}{h} |\tan \alpha| + g |\tan \alpha|^3 \quad (1.4)$$

Où α est l'angle entre la direction $[h_{nom} k_{nom} l_{nom}]$ et $[h_{vic} k_{vic} l_{vic}]$, h la hauteur des marches et $\tan \alpha = h/L$ où L est la largeur des terrasses. γ_{nom} est l'énergie d'une surface d'orientation nominale, β l'énergie libre d'une marche isolée par unité de longueur et le terme g permet de prendre en compte les interactions entre marches, répulsives si $g > 0$.

Les interactions entre les marches contrôlent la stabilité des surfaces vicinales. Ces interactions peuvent être de type entropique, électrostatique, électronique, thermique ou élastique. Dans le cas où les termes γ_0 , β et g de l'équation $\gamma_{sub} > \gamma_{ads} + \gamma_{int}$ sont positifs et indépendants de l'angle α , la fonction $\gamma(\alpha)$ est concave et l'on s'attend à observer des surfaces vicinales stables présentant un réseau régulier de marches monoatomiques comme illustré à la Fig.1.14. Dans le cas contraire, la fonction est convexe et la surface vicinale ne sera pas stable mais donnera lieu à des phénomènes de regroupement de marches, créant des facettes d'orientations différentes sur la surface.

Lorsqu'une surface vicinale est instable, elle va chercher à minimiser son énergie en développant des facettes. Dans ce cas, l'orientation moyenne de la surface reste inchangée mais plusieurs domaines d'orientations différentes coexistent. Dans l'exemple montré à la Figure (I.14), deux domaines coexistent, l'un de normale $[h_a k_a l_a]$ et d'angle de désorientation α_a et l'autre de normale $[h_b k_b l_b]$ et d'angle de désorientation α_b . Ce processus s'effectue toujours à densité de marches monoatomiques constante. A partir d'une surface de densité de marche d_0 , on va donc créer une succession de deux facettes de densité de marches d_a et d_b avec $l_0 d_0 = l_a d_a + l_b d_b$.

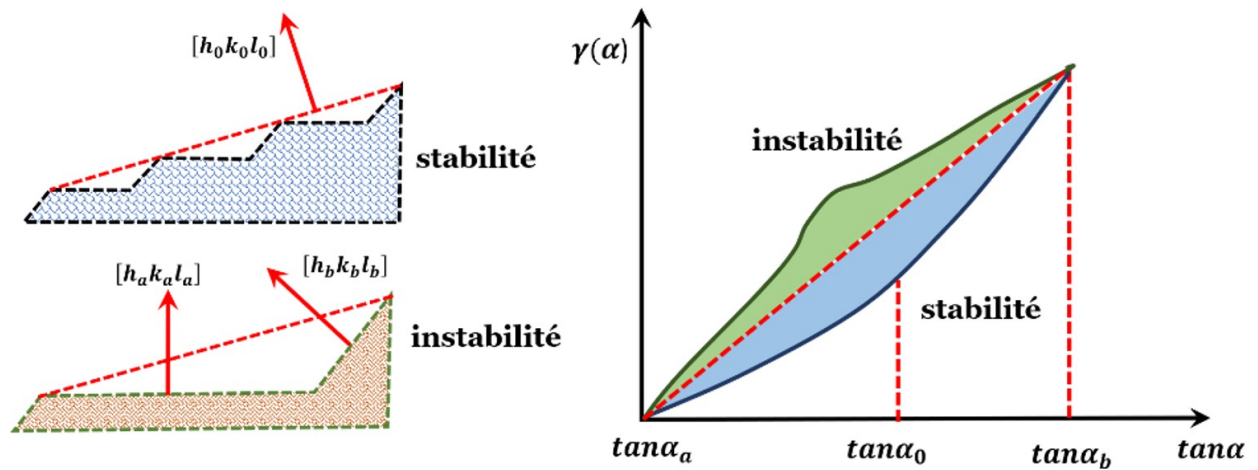


Figure : 1.14 — Allure générale de l'énergie de surface dans le cas d'une surface vicinale stable (en bleu) et instable (en vert). [26]

1.4 Dépôts des couches minces

Dans cette partie, nous allons présenter les différentes méthodes d'élaboration des couches minces, les dépôts de couches minces peuvent être effectués dans des chambres de réaction, soit en phase liquide ou vapeur [1].

1.4.1 Dépôts en phase liquide : sol-gel

Le dépôt effectué en phase liquide est réalisé selon la méthode dite sol-gel [27] qui est la plus utilisée en ce mode de fixation. Le processus de dépôt de particules selon la méthode sol-gel est décrit comme suit :

- Mise en solution du sel précurseur du métal dans un solvant organique,
- Hydrolyse de la solution de sel précurseur du métal conduisant à la formation du gel,
- Trempe du substrat dans le gel formé.

La fixation peut se faire, soit par trempe (dip-coating), soit par tournette (spin-coating).

Cette fixation du catalyseur effectuée à partir des solutions de précurseur du métal selon les méthodes précitées conduit à des dépôts dont la fixation et l'épaisseur de la couche des particules du catalyseur sont difficiles à réaliser selon les spécifications désirées (épaisseur et adhérence de la couche du catalyseur).

1.4.2 Dépôts en phase vapeur

Les techniques de fixation en phase vapeur PVD(**Physical Vapor Deposition**), CVD(**Chemical Vapor Deposition**) et notamment ALD(**Atomic Layer Déposition**) sont actuellement en développement compte tenu des meilleurs résultats d'adhérence et de contrôle d'épaisseur de couche de catalyseur, en comparaison aux méthodes effectuées en phase liquide ou la méthode sol-gel. Un dépôt élaboré par PVD ou CVD est un revêtement mince ($\approx 10\mu m$ d'épaisseur) réalisé à basse pression dans une enceinte sous vide partiel ($< 10^{-1}mbar$).

D'une façon générale, cette technologie fait appel à trois composantes (Tab. 1.1) :

Tableau 1.1 – Les techniques de fixation en phase vapeur PVD, CVD et ALD

Une source	Un substrat	Un milieu
C'est l'endroit où le matériau à déposer (plaque métallique, bouteille de gaz...) est concentré. C'est le siège de la dispersion de l'élément sous forme d'atomes, d'ions, et plus généralement de vapeur.	C'est la pièce à revêtir selon le phénomène de condensation de la matière issue de la source pour former des germes qui vont se développer jusqu'à conduire à la formation de la couche.	C'est le siège compris entre la source et le substrat où s'effectue le transfert de la matière. C'est aussi le siège de réactions chimiques intervenant entre les atomes du matériau à déposer et un gaz (dépôts réactifs).

1.4.2.1 Techniques PVD

Il existe différentes techniques PVD, en fonction de la nature des trois composantes suivantes :

1. le mode de la production de la vapeur,
2. l'état électrique du substrat,
3. la nature du gaz constituant le milieu.

Cette technique de pulvérisation ou d'évaporation réactive offre un très vaste choix de composés différents, mais entraîne une chute importante de la vitesse de dépôt.

1.4.2.2 Techniques CVD

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (**CVD**) consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact, soit avec un autre gaz au voisinage de la surface du substrat, soit avec la surface elle-même. Une ou plusieurs réactions chimiques est provoquée pour donner un produit solide. Les autres produits de la réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. Les dépôts se font à pression variable et nécessitent un apport énergétique pour favoriser ces réactions.

Les techniques CVD sont différenciées par le type d'énergie utilisée pour activer la réaction chimique.

1.4.2.3 CVD thermique

Dans ce cas, c'est la température du substrat qui fournit l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction ainsi que la diffusion dans le substrat des atomes apportés à la surface. Cette température peut être obtenue par :

- Chauffage direct par passage d'un courant électrique dans le substrat,
- Chauffage par induction haute fréquence : limite le choix du substrat puisque celui-ci doit être conducteur électrique et thermique,
- Chauffage par radiation thermique : peut s'appliquer aux substrats mauvais conducteurs électriques.

1.4.3 Applications

Les dépôts en phase vapeur sont exploités industriellement pour leurs propriétés :

- Mécaniques- résistance à l'érosion, l'abrasion et au frottement,
- Optiques : réflexion, transmission, détection de rayonnement,
- Electriques : conduction, isolation,
- Physico-chimiques : barrière de diffusion, résistance à la corrosion, catalyse.

Les techniques de dépôt en phase vapeur s'effectuent généralement à très hautes températures limitant ainsi le choix du substrat à utiliser et le domaine d'application.

A cet effet, la technique ALD (Atomic Layer Déposition) est utilisée pour pallier aux conditions sévères de température et de pression pour réaliser le dépôt en phase vapeur.

1.4.4 Avantages et inconvénients des différents procédés

Les techniques PVD, essentiellement les pulvérisations ioniques et collimatées, sont utilisées avec succès pour déposer de couches de tailles au-dessus de 70 nm. Pour des tailles

inférieures, la conformité et le contrôle de l'épaisseur ne sont plus satisfaisants par PVD. Les méthodes CVD (Tab. 1.2) présentent plusieurs points forts par rapport à la PVD :

- Une meilleure conformité des films due à la participation active de la surface du substrat dans le procédé de dépôt,
- Un meilleur contrôle de la composition,
- Les dépôts peuvent être sélectifs dans certaines conditions,
- Les recuits ne sont pas toujours nécessaires,
- La capacité de traitement importante qui permet de baisser les coûts de production.

Tableau 1.2 – Caractéristiques des procédés CVD et ALD.

CVD (Chemical Vapor Deposition)	ALD (Atomic Layer Deposition)
Les précurseurs réagissent en même temps sur le substrat.	Les précurseurs réagissent séparément sur le substrat (élimination des réactions en phase gazeuse par purge à l'azote).
Précurseurs moins réactifs préférés (haute température).	Précurseurs hautement réactifs préférés (faible température).
L'uniformité de dépôt exige l'uniformité du flux du réactant et le contrôle de la température.	L'uniformité est assurée par le mécanisme de saturation (croissance auto-limitée).
Epaisseur contrôlée par le temps.	Epaisseur contrôlée par le nombre de cycles de réaction.
Vitesse de croissance contrôlée.	Vitesse de croissance faible.

1.5 Techniques expérimentales en science des surfaces : STM, LAMA et AFM

Grace à des nouvelles techniques expérimentales qui possèdent une résolution au niveau atomique, il devient possible de prendre des images d'une surface, de manipuler les atomes, d'examiner le processus cinétique des atomes ajoutés à la surface et de déterminer ainsi le coefficient de diffusion de façon directe. Les microscopies à sonde locale ont connu un développement considérable ces dernières années, suite à l'invention de la microscopie à effet tunnel (STM) [28] suivie par celle de l'ablation laser d'un aérosol de microparticules (LAMA) [29] suivie par celle de la microscopie à force atomique (AFM) [30]. En effet, le microscope à effet tunnel est un outil très performant limité à l'étude d'éléments semi-conducteurs et métalliques. Par contre, le microscope à force atomique permet de traiter tous les types des matériaux même les systèmes non conducteurs comme les substances biologiques (protéines, l'ADN, etc...). Le principe de ces deux microscopies est toujours le même, il consiste à

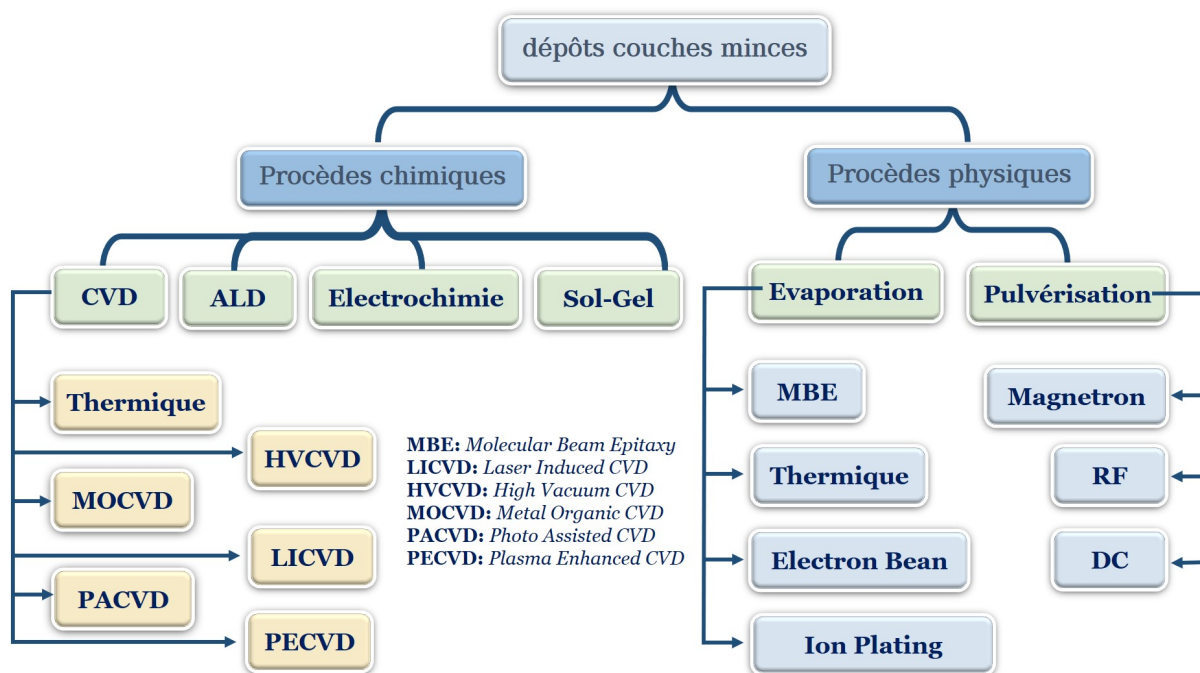


Figure : 1.15 – Techniques et procédés de dépôt de couches minces

explorer une surface à l'aide d'une sonde (pointe) placée à proximité immédiate et à mesurer l'intensité de différentes interactions qui apparaissent entre la sonde et la surface de l'objet. Dans ce qui suit, nous allons présenter brièvement ces techniques expérimentales.

1.5.1 Microscope à effet tunnel «Scanning Tunneling Microscopy»

En 1982 deux chercheurs du laboratoire d'IBM, Gerd Binnig et Heinrich Rohrer (récompensés par le prix Nobel de Physique en 1986), ont inventé le microscope à effet tunnel (STM pour "Scanning Tunneling Microscope") [31]. Cette technique est basée sur le phénomène quantique, l'effet tunnel, pour obtenir les images à résolution atomique de structures de surface d'échantillons conductrices et semi-conductrices.

Le STM est constitué essentiellement de deux électrodes dont l'une a la forme d'une pointe fixée à un tripode qui est constitué de trois piézoélectriques permettent de déplacer la pointe dans les trois directions de l'espace. L'autre est la surface du film à étudier qui doit être métallique ou semi-conductrice comme illustré dans la Fig.1.16. La pointe métallique (tungstène, platine, or, ...) joue le rôle de sonde locale du courant tunnel et constitue une mesure de la densité électronique. Celui-ci est placée à quelques angströms de l'échantillon (donc sans contact). Pour obtenir une résolution atomique, il faut donc que la pointe soit terminée par un seul atome. Il faut mentionner que l'intensité du courant tunnel dépend fortement de la distance entre la pointe et la surface.

En général, le principe de fonctionnement de ce microscope est d'approcher la pointe mé-

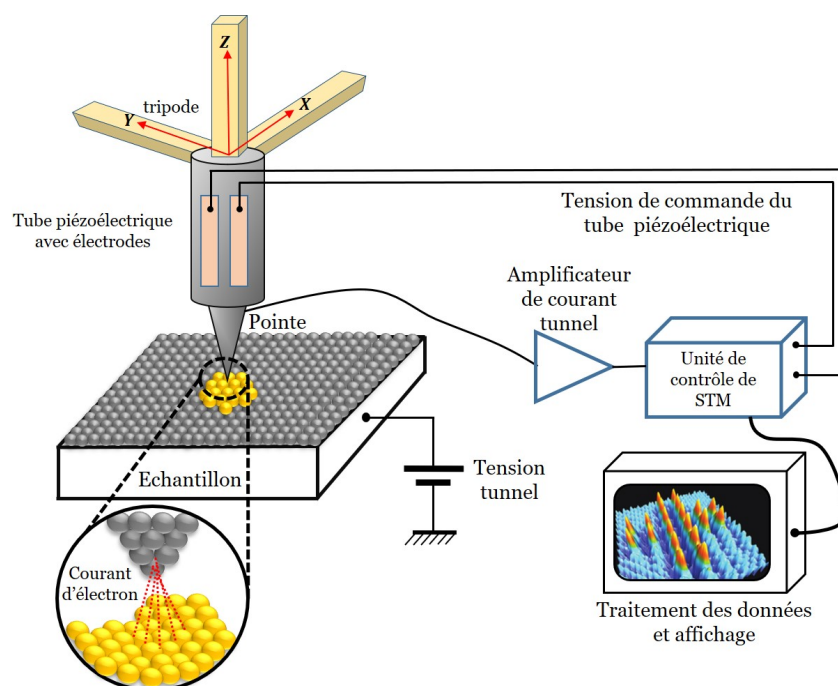


Figure : 1.16 – Représentation simplifiée du principe de fonctionnement du STM [32].

talique monoatomique à une distance d'environ de 1 nanomètre de la surface de l'échantillon. Puis on applique une différence de potentiel de quelques volts entre ces deux électrodes. Il faut que la pointe soit suffisamment fine afin de produire un champ électrique intense à son extrémité. Et qui créera un courant tunnel suffisamment intense qui dépend fortement de la distance pointe-surface. Par la suite, il est possible de balayer la pointe sur une surface de l'échantillon en gardant soit la distance pointe surface constante, soit le courant tunnel constant. Cela est possible en utilisant une boucle d'asservissement qui réagit à chaque modification du courant tunnel. On enregistre alors soit les variations du courant tunnel, soit les variations du déplacement vertical de la pointe. Lorsque la surface est scannée par des lignes parallèles, il est possible d'obtenir une représentation tridimensionnelle de la surface.

1.5.2 Ablation laser d'un aérosol de microparticules « The laser ablation of a microparticle aerosol »

L'ablation laser d'un aérosol de microparticule (LAMA) est une technique de dépôt capable de produire des NP à partir d'une grande variété de matériaux inorganiques de taille contrôlable. Elle peut être couplée à un dépôt supersonique par jet pour réaliser rapidement des films nanostructures d'une épaisseur de 1 à 100 micromètres dans des conditions de dépôt doux pour le substrat [29].

Bon nombre de ses aspects ont été étudiés, comme l'accélération supersonique des nanoparticules dans un gaz de fond en expansion et l'effet du gaz de fond sur la taille et l'énergie d'impact des NP (Huang et al. [33]), et l'influence de la densité des aérosols de la matière

première sur la dynamique d'agglomération des NP (Gleason et al. [34]). Ce système a également été testé avec diverses matières premières de départ, comme les métaux et la céramique. Enfin, Huang [33], Nahar [35] et Noiseau [36] ont étudié le frittage à basse température, la croissance des grains et la conductivité des nanoparticules d'argent.

La Fig.1.17 montre sa configuration expérimentale basée sur la conversion d'un aérosol de microparticules en un aérosol de nanoparticules en générant une onde de choc induite par la décomposition laser dans les microparticules à l'aide d'un laser excimère pulsé ($\lambda = 248\text{nm}$, *taux rep.* 200Hz) avec une largeur d'impulsion de 10 ns focalisée sur des fluences comprises entre 2 et 9 J/cm. La première étape du LAMA consiste à générer un aérosol de MP et à le diriger vers la chambre d'ablation. Le faisceau laser est surveillé et focalisé sur la zone d'ablation à l'aide d'une combinaison de lentilles.

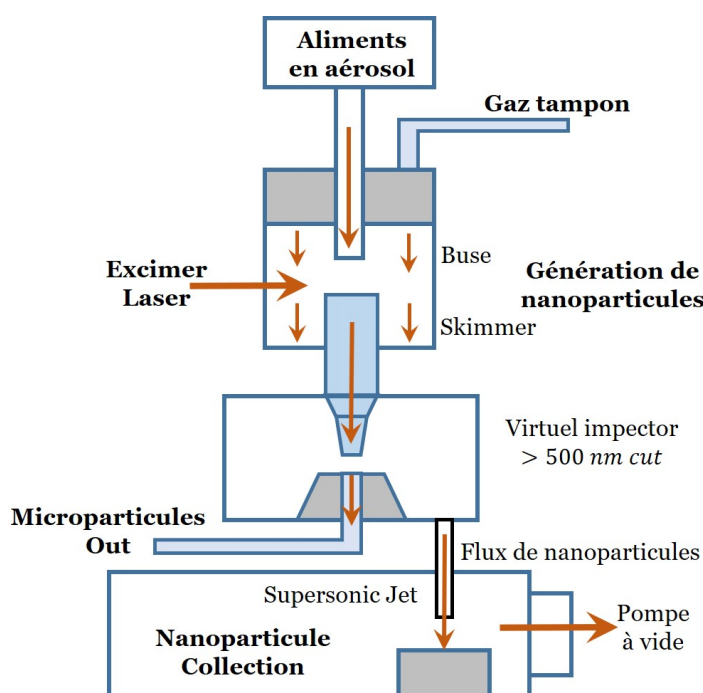


Figure : 1.17 – Schéma général de l'installation expérimentale des aérosols moléculaires d'ablation laser (LAMA). Tiré de [37].

1.5.3 Microscope à force atomique « Atomic Force Microscopy »

L'inconvénient majeur du microscope à effet tunnel, est qu'il n'est pas adapté à l'étude des matériaux non conducteurs. Afin de remédier à cet inconvénient, Binnig, Quate et Berger ont inventé en 1986 une technique dérivée du STM : le microscope à force atomique (AFM pour "Atomic Force Microscope") [30]. Ce dernier permet d'étudier les échantillons conducteurs et isolants à l'aide d'une microscopie de forces mesurant les forces d'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon.

L'AFM est constitué de plusieurs éléments (Fig.1.18) : un support pour l'échantillon (souvent fabriqué en mica). Cette surface en mica permet la fixation d'un échantillon liquide. Un levier en silicium situé au-dessus de l'échantillon à analyser. Il est souple et se déforme selon les forces de très faible intensité qui lui sont appliquées par l'échantillon (interaction de type Van der Waals ou électrostatiques). La pointe est l'élément clé du microscope à force atomique. Généralement, elle est fabriquée en silicium. Un rayon laser envoyé sur l'extrémité du levier est réfléchi vers une photodiode qui détecte la variation de flexion du levier. La dernière composante de l'AFM est le système de balayage. Ce dernier permet de déplacer le support de l'échantillon dans les directions x et y pour analyser la surface.

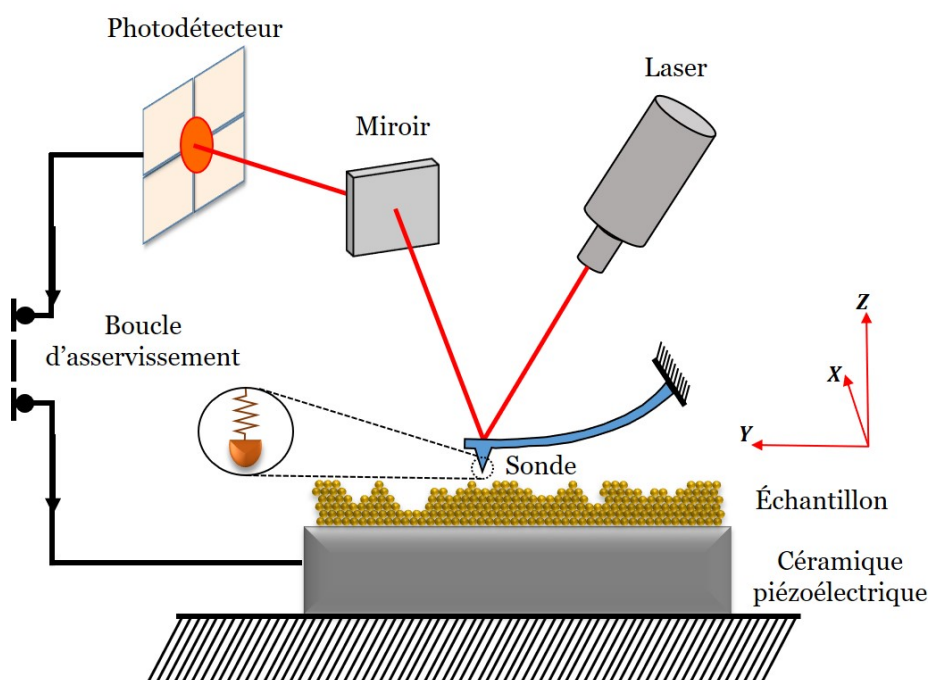


Figure : 1.18 – Schéma représentative d'un microscope à force atomique (AFM).

1.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les principales méthodes de croissance des couches minces, ainsi que leurs applications expérimentales. Les couches minces peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques. Ainsi, la croissance des couches minces par les méthodes de déposition PVD et CVD, se fait grâce à la déposition d'atomes ou de molécules, ce qui peut leur offrir plus de liberté et d'autonomie pour effectuer plusieurs mécanismes de diffusion (saut, échange ...) afin de se réorganiser et reconstruire leur état naturel. Une bonne compréhension de ces mécanismes conduit à la détermination des phénomènes qui peuvent se produire à l'échelle atomique. Cependant, il est extrêmement difficile de les comprendre expérimentalement. Par ailleurs, le

développement de la puissance des machines informatiques a favorisé les méthodes de simulation pour se rapprocher de plus en plus des conditions expérimentales. Dans ce contexte, la méthode de simulation par Dynamique Moléculaire (DM) s'est avérée être un outil efficace pour les études à l'échelle atomique [38, 41] si des potentiels interatomiques des matériaux impliqués sont disponibles et suffisamment fiables.

Références

- [1] A. Mennad, **“Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications”**, (*Rev. des Energies Renouvelables*, vol. 18, p. 713, 2015).
- [2] Kenza KAMLI, **“Elaboration et caractérisations physicochimique des couches minces de sulfure d’étain par spray ultrasonique :Effet des sources d’étain”**, (*Masters thesis, Université Mohamed Khider-Biskra*, 2013.)
- [3] M. W. Finnis and V. Heine, **“Theory of lattice contraction at aluminium surfaces”**, (*J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 4, no. 3, p. L37, 1974.)
- [4] K. Sbiaai, Y. Boughaleb, M. Mazroui, and A. Kara, **“Dynamics of Cu monomer, dimer and trimer on Ag(110)(1 × 2) missing-row reconstructed surface”**, (*Surf. Interface Anal.*, vol. 45, no. 11, pp. 1702–1708, 2013), [https://doi : 10.1002/sia.5310](https://doi.org/10.1002/sia.5310).
- [5] S. Titmuss, A. Wander, and D. A. King, **“Reconstruction of clean and adsorbate-covered metal surfaces”**, (*Chem. Rev.*, vol. 96, no. 4, pp. 1291–1305, 1996), [https://doi : 10.1021/cr950214c](https://doi.org/10.1021/cr950214c).
- [6] K. Sbiaai, Y. Boughaleb, L. Bounouas, and B. Sahraoui, **“Zig-zag diffusion of pentamer on (110) surface”**, (*Int. Conf. Transparent Opt. Networks*, no. 110, pp. 2–5, 2013), [https://doi : 10.1109/ICTON.2013.6602900](https://doi.org/10.1109/ICTON.2013.6602900).
- [7] Q. Gao and T. T. Tsong, **“Direct observation of atomic steps in the surface reconstruction of the Pt (110) plane”**, (*Phys. Rev. Lett.*, vol. 57, no. 4 , pp. 452–455, 1986), <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.57.452>.
- [8] M. A. Pfeifer, G. J. Williams, I. A. Vartanyants, R. Harder and I. K. Robinson, **“Three-dimensional mapping of a deformation field inside a nanocrystal”**, (*nature*, vol. 442, pp. 63–66, 2006), [https://doi :10.1038/nature04867](https://doi.org/10.1038/nature04867)
- [9] J. D. Wrigley and G. Ehrlich, **“Surface diffusion by an atomic exchange mechanism”**, (*Phys. Rev. Lett.*, vol. 44, no. 10, pp. 661–663, 1980), [https://doi : 10.1103/PhysRevLett.44.661](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.44.661).
- [10] A. Bendounan, **“Etude des propriétés électroniques et structurales des films ultra minces d’Ag sur Cu (111)”**, (*Thèse, Université Henri Poincaré-Nancy 1*, 2003).
- [11] M. Ohring, **“Materials science of thin films”**, (*books*, 2001.).
- [12] C. Chambon, **“Dépôts d’argent sur des surfaces de nickel : organisation et structure d’un système métal sur métal”**, (*Thèse de doctorat, Paris 7*, 2009.).
- [13] F. C. Frank and J. H. Van Der Merwe, **“One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory”**, (*Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 198, no. 1053, pp. 205–216, 1949), [https://doi : 10.1098/rspa.1949.0095](https://doi.org/10.1098/rspa.1949.0095).

- [14] M. Volmer and A. Weber, **“Keimbildung in übersättigten Gebilden”**, (*Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 119U, no. 1, pp. 277–301, 2017), [https://doi : 10.1515/zpch-1926-11927](https://doi.org/10.1515/zpch-1926-11927).
- [15] S. I. Tadadjeu, B. D. Ngom, S. Martin, R. R. Van Zyl, and M. Maaza, **“Ion Beams for Space Applications”**, (*Ion Beam Appl.*, p. 73, 2018).
- [16] L. S. Perkins and A. E. Depristo, **“Heterogeneous adatom diffusion on fcc(100) surfaces : Ni, Cu, Rh, Pd, and Ag”**, (*Surf.Sci.* , vol. 319, no. 3, pp. 225–231, 1994), [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)90589-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)90589-4)
- [17] L. S. Perkins and A. E. DePristo, **“Surf-diffusion of adatoms on fcc (110) surfaces”**, (*Surf. Sci.*, vol. 317, no. 3, pp. 0–4, 1994), [https://doi : 10.1016/0039-6028\(94\)90283-6](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)90283-6).
- [18] H. Namatsu et al., **“Fabrication of Si single-electron transistors with precise dimensions by electron-beam nanolithography”**, (*J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 21, no. 1 SPEC., pp. 1–5, 2003), [https://doi : 10.1116/1.1528919](https://doi.org/10.1116/1.1528919).
- [19] A. Nakajima, T. Futatsugi, K. Kosemura, T. Fukano, and N. Yokoyama, **“Si single electron tunneling transistor with nanoscale floating dot stacked on a Coulomb island by self-aligned process”**, (*Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 3, pp. 353–355, 1997), [https://doi : 10.1063/1.119535](https://doi.org/10.1063/1.119535).
- [20] F. Besenbacher, E. Lægsgaard, and I. Stensgaard, **“Fast-scanning STM studies”**, (*Mater. Today*, vol. 8, no. 5, pp. 26–30, 2005), [https://doi : 10.1016/S1369-7021\(05\)00843-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(05)00843-6).
- [21] W. P. McConnell, J. P. Novak, L. C. Brousseau, R. R. Fuierer, R. C. Tenent, and D. L. Feldheim, **“Electronic and Optical Properties of Chemically Modified Metal Nanoparticles and Molecularly Bridged Nanoparticle Arrays”**, (*J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 38, pp. 8925–8930, 2000), [https://doi : 10.1021/jp000926t](https://doi.org/10.1021/jp000926t).
- [22] W. Chen, H. Ahmed, and K. Nakazoto, **“Coulomb blockade at 77 K in nanoscale metallic islands in a lateral nanostructure”**, (*Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, no. 24, pp. 3383–3384, 1995), [https://doi : 10.1063/1.113765](https://doi.org/10.1063/1.113765).
- [23] D. L. Klein, P. L. McEuen, J. E. B. Katari, R. Roth, and A. P. Alivisatos, **“An approach to electrical studies of single nanocrystals”**, (*Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 18, pp. 2574–2576, 1996), [https://doi : 10.1063/1.116188](https://doi.org/10.1063/1.116188).
- [24] T. Sato and H. Ahmed, **“Observation of a Coulomb staircase in electron transport through a molecularly linked chain of gold colloidal particles”**, (*Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 20, pp. 2759–2761, 1997), [https://doi : 10.1063/1.118975](https://doi.org/10.1063/1.118975).
- [25] V. P. Zhdanov, **“Elementary physicochemical processes on solid surfaces”**, (*Springer Science and Business Media, LLC*, 2013.)
- [26] F. Raouafi, C. Barreteau, D. Spanjaard, and M. C. Desjonquères, **“Stability of vicinal metal surfaces : From semi-empirical potentials to electronic structure calculations”**, (*Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 66, no. 4, pp. 454101–4541014, 2002) [https://doi : 10.1103/PhysRevB.66.045410](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.045410).
- [27] C. Boscher, J. Avice, P. Belleville, H. Piombini, and K. Vallé, **“Étude du durcissement ammoniac de couche mince sol-gel”**, (*Instrumentation, Mes. Metrol.*, vol. 16, no. 1–4, p. 165, 2017.), [https://doi :10.3166/I2M.16.1-4.165-174](https://doi.org/10.3166/I2M.16.1-4.165-174).
- [28] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. **“Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy”**, (*Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, no. 1, p. 57-61, 1982), <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.574>.

- [29] W. T. Nichols and J. W. Keto, **“Large-scale production of nanocrystals by laser ablation of microparticles in a flowing aerosol”**, (*Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 8, pp. 1128–1130, 2001), [https://doi : 10.1063/1.1347385](https://doi.org/10.1063/1.1347385).
- [30] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, **“Atomic Force Microscope”**, (*Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 9, p. 930, 1986), <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>.
- [31] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, **“(111) FACETS AS THE ORIGIN OF RECONSTRUCTED Au(110)SURFACES ”**, (*Surf. Sci.*, vol. 131, no. 1, pp. 379–384, 1983), [https://doi : 10.1016/0039-6028\(83\)90112-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(83)90112-7).
- [32] G. Costantini, S. Rusponi, F. B. de Mongeot, C. Boragno, and U. Valbusa, **“Periodic structures induced by normal-incidence sputtering on Ag(110) and Ag(001) : flux and temperature dependence”**, (*J. Phys. Condens. Matter*, vol. 13, no. 26, p. 5875, 2001).
- [33] H. Chong, W. T. Nichols, D. T. O’Brien, M. F. Becker, D. Kovar, and J. W. Keto, **“Supersonic jet deposition of silver nanoparticle aerosols : Correlations of impact conditions and film morphologies”**, (*J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 6, 2007), [https://doi : 10.1063/1.2710304](https://doi.org/10.1063/1.2710304).
- [34] K. L. Gleason, **“Engineering nanocomposite polymer membranes for olefin/paraffin separation”**, (book, *The University of Texas at Austin . 2011*).
- [35] M. Nahar, I. F. Gallardo, K. L. Gleason, M. F. Becker, J. W. Keto, and D. Kovar, **“Metal-on-oxide nanoparticles produced using laser ablation of microparticle aerosols”**, (*J. Nanoparticle Res.*, vol. 13, no. 8, pp. 3455–3464, 2011), [https://doi : 10.1007/s11051-011-0267-5](https://doi.org/10.1007/s11051-011-0267-5).
- [36] G. J. N. Noiseau, **“Film deposition and mechanical properties of silver produced by impaction of nanoparticles”**, (book, *The University of Texas at Austin, 2012*).
- [37] W. T. Nichols et al., **“Bimodal Nanoparticle Size Distributions Produced by Laser Ablation of Microparticles in Aerosols”**, (*J. Nanoparticle Res.*, vol. 4, pp. 423–432, 2002).
- [38] A. Hasnaoui, H. Van Swygenhoven, and P. M. Derlet, **“Dimples on Nanocrystalline Fracture Surfaces As Evidence for Shear Plane Formation”**, (*Science*, vol. 300, no. June, pp. 1550–1552, 2003), [https://doi : 10.1126/science.1084284](https://doi.org/10.1126/science.1084284).
- [39] A. Hasnaoui, O. Politano, J. M. Salazar, and G. Aral, **“Nanoscale oxide growth on Al single crystals at low temperatures : Variable charge molecular dynamics simulations”**, (*Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 73, no. 3, pp. 1–13, 2006), [https://doi : 10.1103/PhysRevB.73.035427](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.035427).
- [40] S. Trady, A. Hasnaoui, and M. Mazroui, **“Atomic packing and medium-range order in Ni₃Al metallic glass”**, (*J. Non. Cryst. Solids*, vol. 468, no. February, pp. 27–33, 2017), [https://doi : 10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.026](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.026).
- [41] K. Sbiaai, E. Elkoraychy, M. Mazroui, Y. Boughaleb, and I. Matrane, **“Energetics and heterodiffusion of Cu on Ag(110) stepped surfaces”**, (*Surf. Interface Anal.*, vol. 47, no. 9, pp. 855–862, 2015), [https://doi : 10.1002/sia.5786](https://doi.org/10.1002/sia.5786).

Chapitre 2

Méthodes numériques et modèles énergétiques

Dans la banque des modèles et des méthodes de simulations numériques des propriétés des matériaux, en particulier la croissance des couches minces, existent plusieurs méthodes. Ces méthodes servent à connecter les expériences à des paramètres au niveau atomique et aider les chercheurs à prévoir et à analyser la dynamique des systèmes au niveau atomique et à répondre aux questions liées aux structures et leurs évolutions dans les différentes conditions expérimentales. On cite comme exemple la méthode dynamique moléculaire où les mouvements atomiques individuels sont suivis en temps réel en utilisant le modèle des potentiels semi-empiriques.

Sommaire

2.1	Introduction	47
2.2	Modèles des énergies	48
2.2.1	Énergie intermoléculaire	49
2.2.1.1	Énergie de répulsion-dispersion	49
2.2.1.2	Énergie électrostatique	50
2.2.2	Énergie intramoléculaire	50
2.2.2.1	Énergie de vibration de liaisons	51
2.2.2.2	Énergie de pliage	51
2.2.2.3	Énergie de torsion	51
2.3	Différents potentiels d'interaction	52
2.3.1	Potentiel de Lennard-Jones	53
2.3.2	Potentiel de Axilrod-Teller	54
2.3.3	Potentiel de Stillinger-Weber	54
2.3.4	Potentiel de Finnis-Sinclair	54
2.3.5	Potentiel de Sutton-Chen	55

2.3.6	Potentiel de Gupta	55
2.3.7	Potentiel de l'atome entouré (EAM)	55
2.4	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	56
2.5	Méthode de Monte Carlo Cinétique (KMC)	58
2.5.1	Utilisations et caractéristiques	58
2.5.2	Idée de base de la KMC	59
2.5.3	Algorithme KMC	60
2.6	Dynamique Moléculaire	62
2.6.1	Définition et description d'équations du mouvement	62
2.6.2	Algorithme DM	63
2.6.2.1	Pas du temps	64
2.6.2.2	Rayon de coupure	65
2.6.2.3	Conditions périodiques	66
2.6.3	Ensemble thermodynamiques	67
2.6.4	Grandeurs moyennes	68
2.6.5	Dynamique Moléculaire trempée	69
2.6.6	Dynamique moléculaire à température constante	69
2.7	Méthodes pour déterminer l'énergie d'activation et chemin de diffusion	70
2.7.1	Energie potentielle de surface et barrière de diffusion	70
2.7.2	Algorithmes de Minimisation	71
2.7.3	La méthode NEB « <i>Nudged Elastic Band</i> »	72
2.7.4	Méthode de glissement « <i>Drag method</i> »	74
2.8	Conclusion	74

2.1 Introduction

La naissance de la simulation ne date pas d'hier. En effet, déjà au *XVIII^{ème}* siècle, même si le mot « simulation » était encore inconnu à cette époque, Laplace essayait de modéliser, par des calculs à la main, longs et complexes, le mouvement des planètes. C'est justement ce besoin de modéliser un phénomène en effectuant les calculs de façon plus rapide qui va conduire à l'invention de machines programmables puis, par la suite, à nos ordinateurs actuels. De nouveaux ordinateurs plus performants ont ensuite vu le jour en raison des exigences toujours plus importantes de pouvoir modéliser différents phénomènes dans de nombreux domaines tels que la physique, la météorologie, la biologie . . .

Au cours de ces dernières décennies, les méthodes de simulations numériques se sont imposées en recherche, notamment dans le domaine des matériaux, même si le dernier mot restera toujours à l'expérience. Elles présentent, en effet, plusieurs avantages. Le premier tient, dans certaines situations, à une plus grande facilité de mise en œuvre couplée à un moindre risque. Par exemple, la manipulation de certains produits chimiques ou radioactifs peut nécessiter des précautions très importantes sur le plan expérimental alors que ces considérations n'entrent pas en jeu dans les simulations. Le deuxième est lié au coût de certaines expériences qui peut vite devenir prohibitif (haute pression, source synchrotron, séparation isotopique en diffusion de neutrons, microgravité, ...). De plus, certaines situations ne peuvent simplement pas être reproduites expérimentalement ou du moins, elles sont irréalisables sous ces conditions, de nos jours. Le dernier point est que la précision des simulations et de leurs résultats est parfois plus grande que celle des mesures expérimentales. Par exemple, si la fabrication de couches d'épaisseur nanométrique d'un matériau est bien maîtrisée, des améliorations sont encore nécessaires en ce qui concerne la fabrication de couches minces, recouvertes seulement par l'empilement de quelques atomes. C'est dans l'objectif de contrôler ce processus qu'en 1993, Michely et al. [1] réalisèrent une déposition homoépitaxiale de Pt, c'est-à-dire le dépôt d'une couche d'atomes de platine à la surface de ce même matériau. L'utilisation d'un microscope à effet tunnel permettait d'observer l'évolution de la croissance de la mono-couche. Ils constatèrent la présence d'ilots, formés par ces atomes déposés, de géométries différentes (hexagonaux ou triangulaires) selon la température de la surface. La géométrie de ces ilots, prédite par des simulations *ab-initio* réalisées par Feibelman en 1999 [2], ne concordait pourtant pas avec ceux des résultats expérimentaux. Les expérimentateurs s'aperçurent alors que ce désaccord était dû à la présence d'impuretés [3] qui s'agrégeaient sur des atomes de platine. En corrigeant ce défaut, l'expérience finit par s'accorder à la simulation. Dans un sens, les calculs montrèrent que l'expérience était "fausse".

Bien sûr, la simulation possède ses propres limites. Elles sont d'une part liées au réalisme de la modélisation du système. Un des exemples représentatifs est celui de la météorologie qui, comme nous avons tous pu le constater, ne donne pas toujours des prévisions très fiables. D'autre part, la simulation reste sous la contrainte de la puissance de calcul qui limite la taille des systèmes à étudier. Ainsi, des phénomènes de types macroscopiques comme les fractures dans les matériaux nécessitent de considérer plusieurs milliards d'atomes, ce qui rend impos-

sible l'utilisation de méthodes très précises telles que celles ab-initio, réalisables seulement avec quelques centaines de particules. Le recours à d'autres méthodes comme la dynamique moléculaire classique permet de contourner partiellement le problème du temps de calcul grâce à des approximations, mais entraîne une perte de précision. Les diverses méthodes utilisées en simulation seront développées dans les sections suivantes. Aussi, à chaque fois que ce sera possible, une comparaison à l'expérience sera un passage obligé pour la validation de ces modèles.

Les calculs de simulation permettent ainsi de vérifier les prédictions des théories, mais aussi de remplacer des expériences impossibles à réaliser avec des techniques expérimentales ordinaires. La simulation par dynamique moléculaire présente donc beaucoup d'avantages puisqu'elle permet souvent de faire plus vite, mieux et à moindre coût et apporte un éclairage non négligeable sur les propriétés d'un matériau.

2.2 Modèles des énergies

La connaissance de l'énergie potentielle du système étudié est fondamentale en simulation moléculaire. La qualité des résultats de simulation dépend de la qualité du potentiel d'interaction intra et intermoléculaire employé pour calculer cette énergie. Celui-ci doit être suffisamment détaillé et correctement paramétré pour bien représenter les interactions mises en jeu. D'une manière générale, l'énergie potentielle U peut être scindée en deux contributions : l'énergie intermoléculaire : U^{inter} , c'est-à-dire les interactions impliquant des centres de force appartenant à différentes molécules, et l'énergie intramoléculaire U^{intra} , qui compabilise les interactions entre les centres des forces au sein d'une même molécule :

$$U = U^{inter} + U^{intra} \quad (2.1)$$

Dans la physique des choses, en matière condensée et sciences des matériaux, la plupart des études commence par un modèle énergétique permettant de modéliser l'interaction entre les atomes et leur évolution temporelle. Ils existent plusieurs principales catégories de modèles et de méthodes utilisés dans la finalité de lier les expériences à des paramètres au niveau atomiques en échelle d'espace/temps. Le premier type de modèles intègre les modèles qui basé sur les processus stochastiques comme les méthodes de Monté Carlo cinétique (MCC). Cette méthode est largement utilisée dans les simulations de la croissance épitaxiale des agrégats dans n'importe quelle échelle. Les potentiels d'interaction entre les atomes sont calculés soit par la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ou par la méthode de l'atome entourée (EAM). La deuxième catégorie représente les modèles déterministes. Dans cette famille de méthode nous citons les simulations par la dynamique moléculaire (MD) ou les mouvements atomiques individuels sont suivis en temps et en espace. Les approximations dites 'atomistiques' considèrent les atomes comme des sphères et modélisent leurs interactions selon diverses approches par exemple l'énergie totale de N atomes. Le but de ce chapitre sera donné sur les deux approches citées auparavant, ainsi les modèles de potentiels utilisés pour modéliser le comportement microscopique des atomes.

2.2.1 Énergie intermoléculaire

L'énergie potentielle intermoléculaire résulte de quatre contributions principales, correspondant aux interactions de répulsion et dispersion, électrostatiques et d'induction :

$$U^{inter} = U^{rep} + U^{disp} + U^{el} + U^{ind} \quad (2.2)$$

Le terme de répulsion U^{rep} évite la superposition des centres de force. Son amplitude augmente rapidement lorsque la distance entre les centres de force diminue, ce qui traduit l'impossibilité d'interpénétration de deux nuages électroniques. Le terme dispersif U^{disp} toujours attractif, représente les interactions entre les moments électriques instantanés des molécules.

Son amplitude décroît avec la distance entre les molécules. Le terme électrostatique U^{el} représente les interactions coulombiennes entre les moments électriques permanents des molécules. Enfin le terme d'induction U^{ind} (ou polarisation), toujours attractif, représente les interactions entre les moments permanents d'une molécule et les moments induits par polarisation d'une autre molécule. Nous verrons par la suite comment il est possible d'intégrer implicitement cette contribution dans les autres composantes de l'énergie intermoléculaire.

2.2.1.1 Énergie de répulsion-dispersion

L'une des formes les plus usuelles, pour représenter l'énergie de répulsion et dispersion entre deux centres de force i et j séparés par une distance r_{ij} est celle du potentiel de **Lennard-Jones** :

$$U_{ij}^{LJ} = 4\varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (2.3)$$

Les termes $(1/r)^6$ et $(1/r)^{12}$ correspondent respectivement à la partie dispersive et répulsive de ce potentiel. Le diamètre σ et le puits de potentiel sont propres à chaque centre de force.

Le calcul des interactions croisées entre deux centres de force différents i et j nécessite l'emploi de règles de combinaison. Les règles de Lorentz-Berthelot sont systématiquement employées :

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j} \quad \sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j)^2 \quad (2.4)$$

Les interactions de répulsion-dispersion deviennent négligeables lorsque la distance entre les centres de force est importante pour gagner du temps de calcul, il est usage de ne calculer ces interactions que dans une sphère de rayon r_C autour du centre de force, appelé rayon de coupure (cut-off). De manière générale, ce rayon de coupure sera supérieur ou égale à la moitié de la taille de la boîte de simulation. Au-delà de ce rayon, une correction à longue distance est appliquée, en faisant l'hypothèse que la densité est homogène au-delà de ce rayon (c'est-à-dire indépendante de la distance r). La forme générale de ce terme correctif est la suivante :

$$U^{corr} = 2\pi\rho \int_{r_C}^{\infty} r^2 U^{disp-rep}(r) dr \quad (2.5)$$

Où ρ la densité moyenne du milieu.

Appliqué au potentiel Lennard-Jones (Eq.2.3), cela conduit à l'expression :

$$U^{corr} = \frac{3}{8}\pi\rho\varepsilon\sigma^3\left(\frac{1}{3}\left(\frac{\sigma}{r_C}\right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_C}\right)^3\right) \quad (2.6)$$

2.2.1.2 Énergie électrostatique

Les atomes les plus électronégatifs attirent les électrons au dépend des atomes les moins électronégatifs. Par conséquent, au sein d'une molécule possédant des atomes d'électronégativité différente, il existe une distribution non-uniforme de charges électrostatiques, donnant lieu à l'apparition de moments électriques (moments dipolaire, quadrupolaire, octopolaire, ...). Cette distribution de charge peut être représentée de diverses manières. La plus fréquente consiste à fractionner la distribution de charge en un ensemble de charges ponctuelles, localisées sur les noyaux atomiques, dont le but est de représenter les différents moments électriques de la molécule.

L'interaction électrostatique entre deux molécules (électrostatique intermoléculaire) ou entre deux parties d'une même molécule (électrostatique intramoléculaire) est alors calculée comme la somme des interactions entre paires de charges ponctuelles, à partir de la loi de Coulomb :

$$U^{elec} = \sum_i \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \quad (2.7)$$

Où q_i représente l'intensité de la charge i , ε_0 la permittivité du vide et r_{ij} la distance entre les deux charges i et j .

2.2.2 Énergie intramoléculaire

L'énergie potentielle intramoléculaire représente l'énergie interne d'une molécule. Elle peut être divisée en cinq termes à savoir :

- L'énergie de vibration de liaisons, qui implique deux centres de force reliés par une liaison covalente ;
- L'énergie de pliage, qui résulte des variations de l'angle de valence entre deux liaisons. C'est l'énergie potentielle entre deux centres de force séparés par deux liaisons ;
- L'énergie de torsion, qui résulte des variations de l'angle dièdre entre deux liaisons séparées par une liaison. C'est l'énergie potentielle entre deux centres de force séparés par trois liaisons ;
- L'énergie de dispersion-répulsion entre les centres des forces. On considère que cette énergie est implicitement prise en compte dans les énergies de vibration, pliage et torsion, si bien qu'elle n'est calculée que pour les centres de force séparés par plus de trois liaisons.

Le même potentiel de Lennard-Jones que pour les interactions de dispersion-répulsion intermoléculaires sera utilisé pour modéliser cette énergie ;

- L'énergie électrostatique intramoléculaire. Lorsqu'une molécule présente plusieurs groupements polaires, cette contribution permet de tenir compte de leurs interactions. Il n'existe pas de méthodologie clairement définie pour le calcul de cette énergie. Classiquement, à l'image de l'énergie de dispersion/répulsion, il est d'usage de considérer que seules les charges portées par des atomes séparés par plus de trois liaisons interagissent, suivant la loi de Coulomb.

Finalement, l'expression de l'énergie potentielle intramoléculaire est la suivante :

$$U^{intra} = U^{vib} + U^{pliage} + U^{torsion} + U^{rep/(dispintra)} + U^{elintra} \quad (2.8)$$

2.2.2.1 Énergie de vibration de liaisons

Cette énergie est généralement représentée par un potentiel de la forme :

$$U_{ij}^{vib} = \frac{1}{2} k_{vib} (r_{ij} - r_{ij}^0)^2 \quad (2.9)$$

Où k_{vib} est la constante de raideur, r_{ij} la longueur de la liaison entre les atomes i et j, et r_{ij}^0 la longueur à l'équilibre de cette liaison.

2.2.2.2 Énergie de pliage

Deux formes sont principalement utilisées pour modéliser cette énergie :

$$U^{pliage} = \frac{1}{2} k_{pliage} (\cos \theta - \cos \theta_0)^2 \quad (2.10)$$

$$U^{pliage} = \frac{1}{2} k'_{pliage} (\theta - \theta_0)^2 \quad (2.11)$$

Où θ est l'angle de valence entre deux liaisons consécutives (Fig.2.1), θ_0 la valeur de l'angle à l'équilibre et k_{pliage} (ou k'_{pliage}) la constante de raideur. Il n'existe pas d'équivalence rigoureuse entre les deux constantes de raideur k et k' . Toutefois, pour des valeurs de θ suffisamment proche de θ_0 , un développement limité autour de θ_0 conduit à l'équivalence suivante :

$$k'_{pliage} = k_{pliage} \sin^2 \theta_0 \quad (2.12)$$

2.2.2.3 Énergie de torsion

L'énergie de torsion se rapporte à l'angle dièdre formé par deux liaisons séparées par une troisième liaison Fig.2.1. Deux formes de potentiel sont classiquement employées pour le calcul de cette énergie :

$$U^{torsion} = \sum_{i=0}^k a_i (\cos \chi)^i \quad (2.13)$$

Avec généralement, $k = 3$ ou 8 , et :

$$U^{torsion} = c_0 \sum_{i=0}^{k'} c_i [1 - \cos(i(\varphi + \pi))] \quad (2.14)$$

Avec $\varphi = \chi + \pi$, et généralement, $k' = 3$.

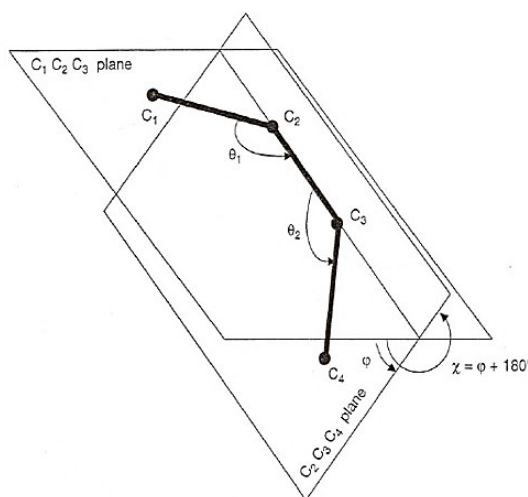


Figure : 2.1 – Définition de l'angle de pliage θ et de l'angle dièdre de torsion χ

par convention, un angle $\chi = 0^\circ$ (ou $\varphi = 180^\circ$) correspond à une conformation trans, et un angle $\chi = 180^\circ$ (ou $\varphi = 0^\circ$) à une conformation cis Figure reprise de Ungerer et al.[4].

2.3 Différents potentiels d'interaction

Le choix du potentiel d'interaction entre les atomes qui constituent le système est décisif dans une simulation de dynamique moléculaire[5] : pour connaître la position de chaque atome et son évolution, il est nécessaire de connaître la forme de ce potentiel. Le potentiel d'interaction dépend du matériau à simuler. On cherche à modéliser l'interaction entre les atomes constituant le système. Cette interaction a une origine en partie électronique. Dans le cas de potentiels ab initio, la structure électronique instantanée est calculée dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Ce type de potentiel nécessite d'importants moyens de calcul et limite donc le temps d'observation du système. À un différent niveau d'approximation, on peut utiliser des potentiels semi-empiriques, qui modélisent globalement les effets de la structure électronique du matériau et sont déterminés en partie par des calculs ab initio, en partie par des observation expérimentales. Enfin, nous trouvons les potentiels modélisés empiriques, potentiels en général simplifiés et basés sur des observations expérimentales.

Dans la suite de ce chapitre nous décrivons les différents types de potentiels.

2.3.1 Potentiel de Lennard-Jones

Le potentiel de Lennard-Jones (LJ) est un modèle mathématique simple servant à décrire l'interaction entre deux atomes ou molécules neutres. L'expression la plus commune de ce potentiel de pair s'écrit :

$$V^{LJ}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \sum_i \sum_{i \neq j} V_{ij}^{LJ}(ij) = \sum_i \sum_{i \neq j} 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (2.15)$$

Avec ϵ la profondeur du puits de potentiel, σ la distance pour laquelle l'énergie d'interaction est nulle, et r_{ij} la distance entre les atomes i et j .

Le terme en $1/(r_{ij}^{12})$ est un terme représentant la répulsion entre les nuages électroniques à courte distance (terme empirique permettant de prendre en compte le principe d'exclusion de Pauli), compense par l'attraction représentée par le terme d'interaction dipolaire en $1/(r_{ij}^6)$ (Interaction de Van der Waals).

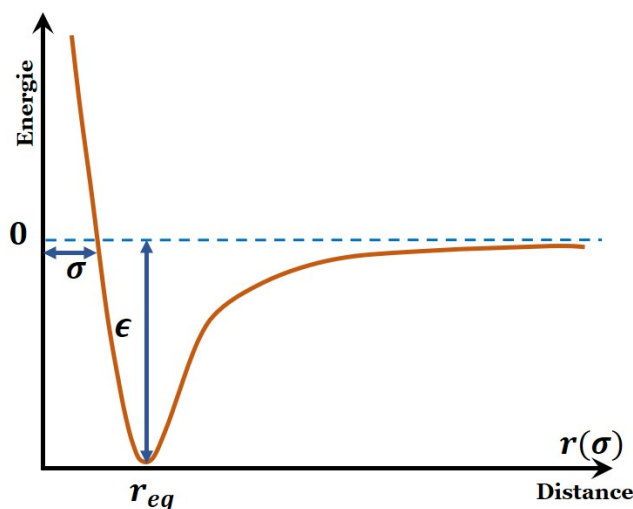


Figure : 2.2 – Modèle des paramètres de Van Der Waals pour une molécule diatomique de type X-X. énergie d'interaction en fonction de la distance interatomique.

Ce potentiel décrit le comportement des gaz rares avec une précision acceptable [6]. Dans le cas de solides, il est utilisé pour donner des descriptions qualitatives des systèmes étudiés.

De par la simplicité de son expression, peu de ressources sont nécessaires à l'évaluation des forces par rapport à des potentiels plus complexes.

Dans ce modèle LJ les grandeurs physiques sont exprimées en fonction de ϵ et σ : temps, distances, masses, énergies et températures sont respectivement exprimées en unités de $\sqrt{\frac{m\sigma^2}{\epsilon}}$, σ , m , ϵ et ϵ/k_B avec k_B la constante de Boltzmann. Le choix des paramètres ϵ et σ peut permettre de simuler un type de matériau en particulier.

Typiquement, les valeurs des paramètres LJ pour l'argent sont $\varepsilon = 0.345 \text{ eV}$ et $\sigma = 2.644 \text{ \AA}$ [7].

Dans le cadre de l'étude qualitative d'un phénomène, le choix des paramètres ε et σ n'a pas de justification physique, mais leur flexibilité permet de simuler l'interaction de différents matériaux.

2.3.2 Potentiel de Axilrod-Teller

Le potentiel de Axilrod-Teller [8] est une interaction à trois corps usuellement utilisé en conjonction avec le potentiel de Lennard-Jones. Il est employé pour améliorer la précision des calculs faits pour des clusters de type Van der Waals tels que ceux formés par les gaz rares. Sa forme analytique est la suivante :

$$V_{ijk} = E_0 \left[\frac{1 + 3 \cos(\theta_i) \cos(\theta_j) \cos(\theta_k)}{(r_{ij} r_{ik} r_{jk})^3} \right] \quad (2.16)$$

Où r_{ij} est la distance entre l'atome i et j . θ_i est l'angle entre les vecteurs r_{ij} et r_{ik} . E_0 est un coefficient positif dont la valeur exacte dépend des grandeurs des éléments de matrice dipolaire et des énergies orbitale sp .

2.3.3 Potentiel de Stillinger-Weber

Le potentiel de Stillinger-Weber [9] est celui des premières tentatives pour modéliser un semi-conducteur avec un modèle classique :

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \lambda \exp[\gamma(r_{ij} - a)^{-1}] (\cos(\theta_{ijk}) + \frac{1}{3})^2 \quad (2.17)$$

Où r_{ij} est la distance entre l'atome i et j et cette distance est toujours inférieure au rayon de cutoff a . θ_{ijk} est l'angle entre les vecteurs r_{ij} et r_{ik} . La fonction h appartient à une famille de deux paramètres ($\lambda, \gamma > 0$).

Ce potentiel donne une description assez réaliste du silicium cristallin.

2.3.4 Potentiel de Finnis-Sinclair

Finnis et Sinclair [10] ont développé un potentiel empirique à courte portée pour étudier les métaux et leurs alliages.

$$V = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \cdot \sum_{i=j, i \neq j}^N \phi_{ij}(r_{ij}) - A \sqrt{\sum_{i=j, i \neq j}^N \rho_{ij}(r_{ij})} \right] \quad (2.18)$$

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = (r_{ij} - c)^2 (c_0 + c_1 r_{ij} + c_2 r_{ij}^2) \quad ; \quad \rho_{ij}(r_{ij}) = (r_{ij} - d)^2 + \beta \frac{(r_{ij} - d)^3}{d}$$

Où r_{ij} est la distance entre l'atome i et j . c et d sont deux paramètres qui existent entre le deuxième et le troisième voisin. Les trois paramètres c_0 , c_1 et c_2 sont des paramètres libres

pour l'ajustement avec les données expérimentales. β est un paramètre choisi pour introduire un maximum de ϕ dans la distance du premier voisin.

La théorie à l'origine de ce potentiel découle de l'approximation du second moment de la théorie de Liaison Forte (Tight Binding). Elle établit que la largeur de bande et l'énergie du système sont proportionnelles à la racine carrée de la densité électronique.

2.3.5 Potentiel de Sutton-Chen

Il s'agit d'une forme à longue portée du potentiel de Finnis-Sinclair :

$$V = \varepsilon \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \cdot \sum_{i=j, i \neq j}^N \phi_{ij} - c \sum_i \sqrt{\rho_i} \right] \quad (2.19)$$

Avec $\phi_{ij} = \left(\frac{a}{r_{ij}}\right)^n$; $\rho_i = \sum_{i=j, i \neq j}^N \left(\frac{a}{r_{ij}}\right)^m$

Où r_{ij} est la distance entre l'atome i et j , c est un paramètre sans dimension positif, ε est paramètre énergétique, a est un paramètre de longueur, n et m sont des nombres entiers positifs.

Ce potentiel a été paramétré pour beaucoup de métaux et est aussi adapté pour les alliages métalliques [11].

2.3.6 Potentiel de Gupta

Le potentiel de Gupta a une forme fonctionnelle similaire au potentiel de Sutton-Chen excepté le fait qu'il utilise des fonctions exponentielles plutôt que des puissances. Il a la forme suivante :

$$V = \sum_i \left\{ \sum_{i \neq j} A_{\alpha\beta} \exp[-p_{\alpha\beta}(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1)] - \sqrt{\sum_{i \neq j} \xi_{\alpha\beta}^2 \exp[-2q_{\alpha\beta}(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1)]} \right\} \quad (2.20)$$

Où r_{ij} est la distance entre l'atome i et j , et $r_0^{\alpha\beta}$ représente la distance des premiers voisins de la maille $\alpha\beta$. $\xi_{\alpha\beta}$ est l'intégrale de sauts efficace. q décrit la dépendance relative avec la distance interatomique, tandis que p décrit seulement les interactions des espèces atomiques.

Cleri et Rosato ont paramétré ce potentiel pour une grande variété de métaux [12] tels que les métaux de transitions, l'aluminium et les métaux nobles ainsi que pour des alliages métalliques.

2.3.7 Potentiel de l'atome entouré (EAM)

Dans la méthode de l'atome entouré **EAM** (Embedded Atom Method) [13, 15] les atomes sont considérés comme des sphères et leurs interactions sont modélisées par des approximations plus ou moins grossières respectant la physique du problème, dont les paramètres sont ajustés de façon à reproduire certaines propriétés connues du matériau. Ce type

de potentiels reproduisent assez bien les propriétés des métaux qui ont des structures de haute symétrie (cubique à face centre et cubique centré) et en particulier les métaux nobles et de transition. Cette approche consiste à élaborer des potentiels interatomiques à N-corps qui prennent en compte les relaxations des positions atomiques du système.

Ce modèle de potentiel a été développé pour décrire des métaux, c'est-à-dire la liaison métallique à travers les électrons de conduction délocalisés.

C'est un potentiel à N corps pour lequel on calcule l'énergie nécessaire à l'immersion d'un atome dans la densité électronique induite par les autres atomes du système. Ce modèle a été développées par Daw et Baskes [13][14]. L'énergie totale du système s'écrit :

$$E_{tot} = \sum_i E_i = \sum_i F_i(\rho_{h,j}) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (2.21)$$

Où E_i est l'énergie de l'atome i , $\rho_{h,j} = \sum_{i \neq j} \rho_j(r_{ij})$ est la densité électronique due aux autres atomes du métal en i , et ρ_j est la contribution à la densité électronique totale de l'atome j (on suppose que la densité électronique totale est la superposition linéaire des contributions individuelles de chaque atome). $F_i(\rho_{h,j})$ représente l'énergie nécessaire pour immerger un atome dans le nuage électronique, et ϕ_{ij} est un potentiel de paire assurant la répulsion entre les électrons de cœur (exclusion de Pauli) et corrigeant l'approximation du calcul de la partie immersion. En pratique, on utilise la forme fonctionnelle [EAM](#) dont on ajuste les paramètres sur des propriétés physiques mesurées ou issus de calculs [DFT](#) en fonction du métal à simuler.

Les interactions réelles entre les atomes étant plus complexes qu'un simple potentiel de pair comme le potentiel de Lennard-Jones, l'utilisation de ce potentiel est plus réaliste. Des ordres de grandeurs des paramètres physiques seront aussi déterminés afin de faire des comparaisons avec d'éventuels résultats expérimentaux.

Nous soulignons que, c'est cette l'approche que nous avons utilisée selon le paramétrage de Foiles et al. [15] dans les chapitres [III](#), [IV](#), [V](#) et [VI](#), pour décrire les propriétés de diffusion surfacique dans les métaux cuivre, argent, or et platine.

2.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ([DFT](#))

A échelle la plus fondamentale, pour décrire la structure électronique et pour avoir une très bonne compréhension des propriétés de la matière et des matériaux, il faut recourir à une approche quantique qui traite explicitement les degrés de liberté électroniques. Une méthode de ce type, largement utilisée de nos jours, est la théorie de la fonctionnelle de la densité ou Density Functional Theory (noté [DFT](#) par la suite). Cette méthode permet en principe de donner une reformulation du problème quantique à N corps à un problème monocorps mais avec un changement de variable. En se basant sur le théorème de Hohenberg-Kohn [16], la [DFT](#) montre que la densité électronique se déroule au lieu de la fonction d'onde. Ceci mène

à une réduction de la complexité, du fait que la densité électronique est une fonction de trois variables plutôt que $3N$ variables de la fonction d'onde. Dans cette partie, nous allons décrire brièvement les bases de cette théorie. Par ailleurs, nous décrirons que le cas le plus général s'appliquant à des matériaux non magnétiques et non relativistes.

La **DFT** qui est appliquée habituellement dans les calculs de la théorie de la structure électronique allant de la chimie quantique à la physique de la matière condensée est basée sur deux théorèmes attribués à Hohenberg-Kohn [16].

Le premier théorème dit que le potentiel externe est une fonction unique de la densité électronique. Alors l'Hamiltonien et toutes les propriétés de l'état fondamental sont déterminés par la densité électronique. Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation donnée à cette théorie. A la différence de la méthode Hartree-Fock [17][18], dans laquelle l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde dans le formalisme de la DFT l'énergie totale du système à l'état fondamental est définie comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental.

La conséquence de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien. Cela signifie que l'Hamiltonien est spécifié par le potentiel externe et le nombre total d'électrons, qui peut être calculé à partir de la densité électronique simplement en intégrant sur tout l'espace. Ainsi en principe, en connaissant la densité de charge, l'opérateur Hamiltonien peut être déterminé et à travers cet Hamiltonien, les propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculées :

$$\hat{O} = O[\rho(\vec{r})] = \langle \psi[\rho(\vec{r})] | \hat{O} | \psi[\rho(\vec{r})] \rangle \quad (2.22)$$

D'après ce théorème, la fonctionnelle de la densité électronique peut s'écrire de la manière suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = E_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.23)$$

Où $E_{HK}[\rho(\vec{r})]$ et $V_{ext}(\vec{r})$ représentent respectivement la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et le potentiel externe agissant sur ces particules.

En outre, le deuxième théorème peut être énoncé de la façon suivante : l'énergie de l'état fondamental peut être obtenue variationnellement : la densité qui minimise l'énergie totale est la densité exacte de l'état fondamental.

Selon ces deux théorèmes, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à rechercher la minimisation de la fonctionnelle de la densité électronique : $\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = 0$, tout en gardant à l'esprit que le nombre d'électrons doit être conservé : $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N$

$$\int \partial \rho(\vec{r}) \left\{ \frac{\partial T_S[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + V_J[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \right\} d\vec{r} = 0 \quad (2.24)$$

Ici $T_S[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz d'électrons sans interactions :

$$\frac{\partial T_S[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (2.25)$$

Aussi $V_J[\rho(\vec{r})]$ représente le terme coulombien de l'interaction électron-électron :

$$V_J[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial V_J[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.26)$$

Et $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ contient tout le reste de l'interaction électron-électron :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (2.27)$$

Avec $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ donnée par :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_S[\rho(\vec{r})] + E_{xc}^0[\rho(\vec{r})] \quad (2.28)$$

Pour que l'équation (2.24) soit vérifiée, chacune des fonctions d'onde qui composent la densité doit obéir à l'équation de Schrödinger suivante :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.29)$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext} + V_J[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.30)$$

L'équation (2.29) est appelée équation de Kohn-Sham, celle-ci consiste à représenter le système à N électrons sans interaction par un système à N équations de Schrödinger mono-électroniques de fonction d'ondes $\psi_i(\vec{r})$, décrivant le mouvement d'électron dans un potentiel effectif. Malheureusement, cette méthode est assez coûteuse en temps de calcul, même si la puissance des ordinateurs augmente sans cesse. Un calcul fin et précis reste limité par la taille restreinte du système considéré. Les méthodes semi-empiriques restent alors l'unique possibilité pour des systèmes de grandes tailles à condition de rester suffisamment précis.

2.5 Méthode de Monte Carlo Cinétique (KMC)

2.5.1 Utilisations et caractéristiques

L'une des applications de KMC est la simulation des processus de diffusion en mécanique statistique et en physique de la matière condensée [5]. La détection et l'émission de particules (neutrons, photons, particules chargées) pendant leur déplacement dans les systèmes

hors équilibre sont un autre domaine important d'applications [19, 22]. La modélisation de la croissance cristalline, de l'implantation ionique, des effets d'irradiation et d'autres systèmes hors équilibre repose souvent sur la génération de nombres aléatoires. Par exemple, dans les modèles de diffusion de surface, comme la croissance cristalline, c'est un nombre aléatoire qui détermine la direction de migration d'une particule.

L'évolution de la surface pendant la croissance du cristal est dominée par des événements rares tels que la diffusion de l'adatom. Au cours de la longue période entre les événements rares l'adatom subit à un grand nombre de vibrations autour de ses minimums locaux dans le potentiel d'énergie. Ces vibrations ne sont pas pertinentes du point de vue de l'évolution de la surface. La surface ne change que lorsque les atomes sautant d'un site à un autre. Par conséquent, il n'est pas nécessaire d'une description détaillée du mouvement d'adatom lorsque ce dernier réside dans un minimum local.

Cela ouvre la voie à des approches stochastique comme la cinétique Monte Carlo [23, 25]. Le rapprochement des échelles de temps peut ainsi être réalisé, en utilisant des paramètres microscopiques estimé en utilisant NEB comme données d'entrée pour les simulations de la [KMC](#).

L'énergie d'activation E_a pour chaque processus identifié peut être calculée par la Méthode de NEB. Ces barrières énergétiques calculées sont considérées comme des paramètres d'entrée pour les simulations [KMC](#), où chaque étape est associé à un processus particulier de manière aléatoire avec une probabilité proportionnelle au taux du processus. Ce taux est défini selon la théorie de l'état de transition :

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.31)$$

Dans [KMC](#), les atomes peuvent se déplacer d'un site de réseau à un autre (diffusion) ou apparaître sur ou disparaître de la surface (adsorption et désorption) par sauts discrets. En ne considérant que les sauts, par contre les informations sur la dynamique des atomes entre ces événements(sauts) ne sont pas prises en compte. Autrement dit, les vibrations des atomes et les échelles de temps associées ne sont pas explicitement modélisés. Ces informations sont toutefois prises en compte dans la fréquence de tentative Γ_0 .

2.5.2 Idée de base de la [KMC](#)

La technique standard de Monte Carlo ([MC](#))[25], est une méthodologie de calcul moyennes choisies dans un ensemble thermodynamique d'équilibre donné. Dans cette méthode les états de l'espace de configuration est généré et utilisé pour le calcul des quantités d'intérêt. Ces états, bien que générés de façon séquentielle, ne sont correspond pas à la dynamique du système. Il y a environ 30 ans que les simulations par la méthode Monte Carlo ont commencé à être appliquées à l'étude des processus cinétiques [26]. Le but des simulations [KMC](#) est de reproduire la dynamique des processus non équilibrée. Dans [KMC](#) les configurations sélec-

tionnées correspondent aux configurations réelles du système au cours de son évolution. Les techniques de MC peuvent être considérées comme des méthodes pour résoudre l'équation principale décrivant l'évolution du système à partir d'une configuration C donnée :

$$\frac{\partial P(C, t)}{\partial t} = - \sum_{C'} W(C \rightarrow C') P(C, t) + \sum_C W(C' \rightarrow C) P(C', t) \quad (2.32)$$

Où $P(C, t)$ est la distribution des configurations au temps t, et $W(C \rightarrow C')$ est une matrice de probabilités de transition reliant deux états. La probabilité de transition dans les simulations standard MC n'a pas besoin d'avoir de relation avec la dynamique du système. A chaque étape MC une configuration d'essai est générée, qui est alors soit accepté ou rejeté. Une séquence de configurations forme une chaîne de Markov, qui est utilisé pour le calcul des quantités souhaitées. L'équation de bilan détaillé est une condition suffisante pour satisfaire l'équation :

$$W(C \rightarrow C') P(C, t) = W(C' \rightarrow C) P(C', t) \quad (2.33)$$

Qui garantit que le ratio des probabilités "en avant" et "en arrière" est égal au rapport des probabilités de transition "avant" et "arrière", est une condition suffisante pour la convergence de la chaîne de Markov.

Dans KMC, les changements de configuration correspondent à des événements réels dans le système stochastique. Chacun des événements peut se produire avec une probabilité par unité de temps (processus taux), donné par Eq.2.33. Le taux total R pour le système à changer de configuration, C à une autre configuration est donnée par la somme des taux du N processus possibles à la configuration C :

$$R = \sum_j^N \Gamma_j \quad (2.34)$$

Où Γ_j est le taux du processus j.

2.5.3 Algorithme KMC

L'algorithme KMC de base a été formulé par Bortz et al. [23]. Dans ce chapitre, nous présentons la version développée par Schulze [27]. Une description simple du l'algorithme KMC est :

- Déterminer tous les processus j qui pourraient éventuellement avoir lieu - en fonction de la configuration actuelle du système ;
- Calculer le taux total $R = \sum_j^N \Gamma_j$, où la somme parcourt le possible processus identifiés à l'étape 1. Le dépôt peut être l'un de ces processus ;
- Choisir deux nombres aléatoires ρ_1, ρ_2 dans la range (0,1) ;
- Trouver le nombre entier l pour lequel $\sum_{j=1}^{l-1} \Gamma_j \leq \rho_1 R \leq \sum_{j=1}^l \Gamma_j$
- Effectuer le processus l, par ex. déplacer un atome ;

- Mettre à jour le temps de simulation $t = t + \Delta t$ avec $\Delta t = -\ln(\rho_2)/R$;
- Revener à l'étape 1.

Deux caractéristiques importantes sont les suivantes : premièrement, l'algorithme pour le processus sélection (étape 4), garantit que le processus sélectionné est choisi au hasard avec une probabilité donnée par le rapport Γ_j/R de son taux et le taux total pour la configuration du système. Deuxièmement, dans les simulations KMC, tous les processus physiques sont séparés de sorte qu'à tout moment un seul événement se produise et des ensembles d'événements sont générés par des processus de Poisson. Cette condition rend le temps KMC une quantité physique [26].

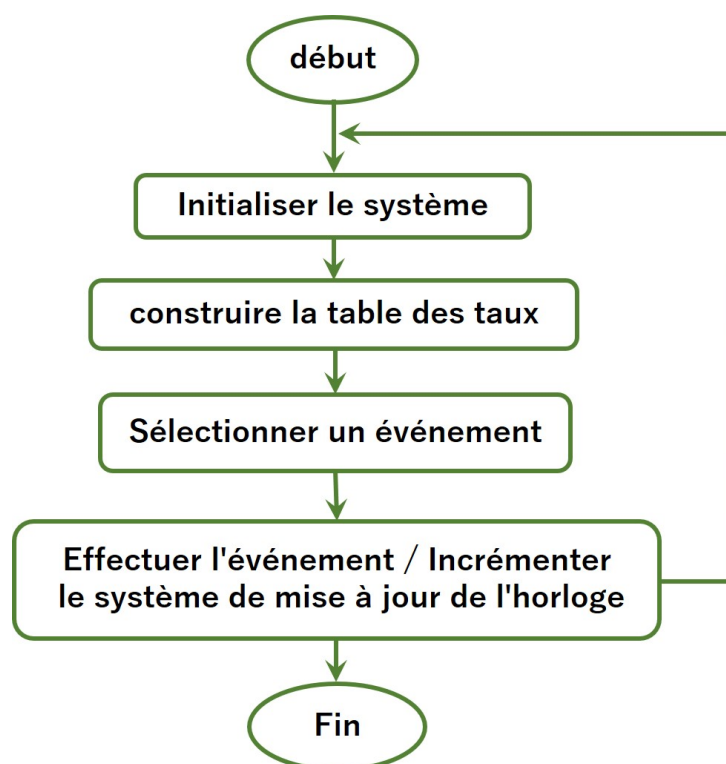


Figure : 2.3 – Un algorithme KMC.

L'intervalle de temps Δt entre deux événements successifs est une variable aléatoire avec la distribution $P(\Delta t) = Re^{-\Delta t.R}$, et la valeur moyenne de $\langle \Delta t \rangle = 1/R$. On remarque que le débit total R dépend de la configuration du système C . L'étape 6 de l'algorithme indique que le système reste dans la configuration C pendant un intervalle de temps qui est proportionnelle à l'inverse du débit total R de la configuration C .

Le débit total R dépend également de la température du système. Elle augmente de façon exponentielle avec la température, de sorte que le temps Δt défini à l'étape 6 devient très faible à des températures élevées. Cela reflète le fait que les événements sont activés plus fréquemment à des températures plus élevées. La simulation de l'évolution du système à des températures élevées nécessite un plus grand nombre d'étapes KMC pour simuler une durée

donnée.

2.6 Dynamique Moléculaire

La modélisation moléculaire regroupe l'ensemble des méthodes numériques permettant de simuler un système à un niveau microscopique [28, 31]. Les différentes méthodes existantes permettent d'accéder à des informations structurales et/ou dynamiques du système étudié.

Pour des systèmes continus définis à partir d'un Hamiltonien classique, il est possible de résoudre les équations du mouvement de la mécanique newtonienne pour l'ensemble des particules. Cette méthode offre le moyen de calculer précisément à partir de corrélations temporelles les propriétés dynamiques du système à l'équilibre, grandeurs qui sont accessibles expérimentalement par diffusion de la lumière ou des neutrons. Cette méthode permet aussi de calculer à partir de corrélations spatiales les grandeurs statiques d'équilibre comme dans une simulation Monte Carlo afin d'être comparées directement à l'expérience.

2.6.1 Définition et description d'équations du mouvement

La dynamique moléculaire est un outil numérique permettant de d'écrire l'évolution dans le temps d'un système constitué de N particules en interaction [32]. Cette méthode permet de réaliser une expérience numérique.

Dans les simulations de dynamique moléculaire, les particules constituant le système évoluent suivant les lois de la mécanique classique. Pour un système isolé constitué de N particules en interaction à travers un potentiel $V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, l'Hamiltonien du système s'écrit :

$$H(\vec{P}_1, \dots, \vec{P}_N, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^n \frac{\vec{P}_i^2}{2m_i} + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.35)$$

Avec r_i les coordonnées cartésiennes des particules du système, $\vec{P}_i$ les quantités de mouvement associées et m_i les masses avec $i = 1, 2, \dots, N$. Les équations de Hamilton s'écrivent :

$$\dot{\vec{P}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i} = \vec{F}_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.36)$$

$$\dot{\vec{r}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \vec{P}_i} = \frac{\vec{P}_i}{m_i} \quad (2.37)$$

Avec $\vec{F}_i$ la résultante des forces internes appliquées à la particule i .

La résolution des équations (2.36) et (2.37) passe par la connaissance du champ de force $\vec{F}_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, et donc du potentiel d'interaction $V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$. Nous décrivons dans la suite les potentiels d'interaction utilisés.

2.6.2 Algorithme DM

Pour étudier l'évolution des positions et les vitesses des particules constituant le système, il faut résoudre les équations (2.36) et (2.37) pour chacune de ces particules. Cela revient à résoudre un système à $6N$ équations du premier ordre, résolution difficile de manière analytique. C'est pourquoi dans l'implémentation de la dynamique moléculaire, le calcul des positions et les vitesses des particules du système passe par une résolution numérique.

Le schéma ci-dessous illustre la méthode de simulation principale adoptées dans cette thèse.

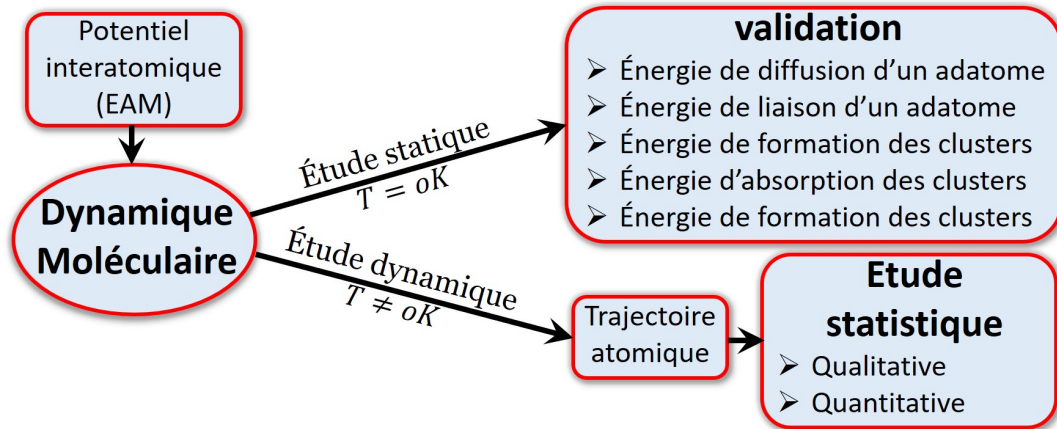


Figure : 2.4 – Représentation du plan suivi au cours de nos travaux de recherche.

Le principe de la résolution numérique consiste à déterminer les positions et les vitesses de chaque particule du système à un temps $t + \Delta t$, connaissant l'état du système (positions, vitesses et forces) au temps t (et éventuellement aux temps $t - \Delta t, t + 2\Delta t, \dots$).

Les deux équations qui décrivent le mouvement d'une particule pour l'algorithme Verlet-Vitesse sont obtenues comme des développements de Taylor :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{F}_i(t)\Delta t^2 + O(\Delta t)^3 \quad (2.38)$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2}(\vec{F}_i(t) + \vec{F}_i(t + \Delta t))\Delta t + O(\Delta t)^3 \quad (2.39)$$

Connaissant les positions, les vitesses et les forces initiales, l'algorithme se déroule de la manière suivante :

◇ Connaissant au temps t les vitesses $\vec{v}_i(t)$ et les forces $\vec{F}_i(t)$, on calcule

$$\vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2}\vec{F}_i(t)\Delta t \quad (2.40)$$

◇ Avec les positions $\vec{r}_i(t)$ et les vitesses $\vec{v}_i(t + 1/2\Delta t)$, on calcule les positions :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t + 1/2\Delta t)\Delta t \quad (2.41)$$

- ◇ Avec les positions $\vec{r}_i(t + \Delta t)$, on évalue les forces $\vec{F}_i(t + \Delta t)$;
- ◇ Les vitesses $\vec{v}_i(t + \Delta t)$ sont déterminées par $\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t + 1/2\Delta t) + \vec{F}_i(t + \Delta t)\Delta t$, puis le temps est incrémenté $t + \Delta t \rightarrow t$, l'algorithme est répété jusqu'à ce que le temps d'observation du système soit atteint (voir Fig.2.5).

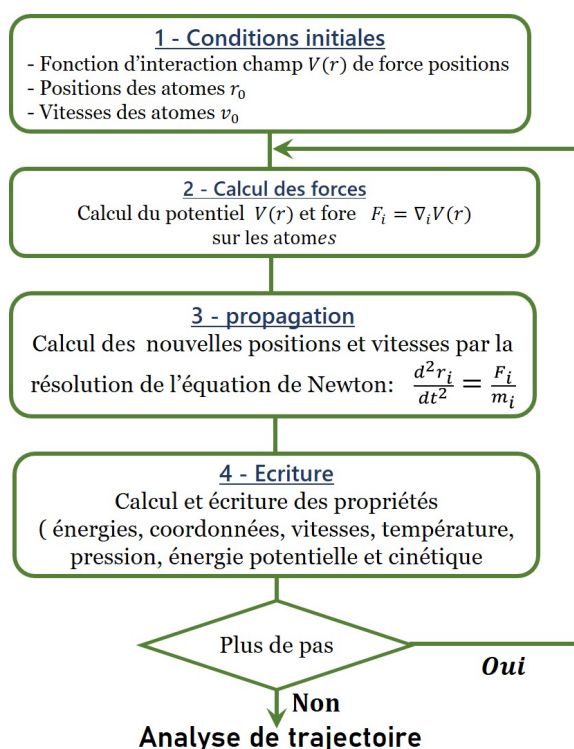


Figure : 2.5 – *Algorithme de la dynamique moléculaire.*

Pas après pas, on calcule les positions, les vitesses et les forces pour suivre l'évolution du système.

2.6.2.1 Pas du temps

Le choix du pas en temps Δt est essentiel pour intégrer correctement les équations 2.40 et 2.41. La conservation de l'énergie totale dans un ensemble micro-canonique permet de fixer sa valeur. Pour un pas trop important, l'énergie totale du système n'est pas conservée et se traduit par des trajectoires erronées.

Toutefois le pas en temps Δt a intérêt à être le plus grand possible pour diminuer le nombre de pas N_{pas} et ainsi réduire le nombre d'évaluations des forces au cours de la simulation pour le même temps d'observation $t_{obs} = N_{pas}\Delta t$.

Le pas en temps est également conditionné par la description du phénomène le plus rapide, dans notre cas les fluctuations thermiques, c'est-à-dire le temps correspondant à la fréquence de Debye ($\sim 0.1ps$), ce qui conduit à un pas en temps de l'ordre de la femtoseconde.

2.6.2.2 Rayon de coupure

La partie la plus consommatrice en temps de calculs dans les simulations de dynamique moléculaire c'est le calcul des forces agissant sur chaque atome. Au-delà d'une certaine distance qui dépend du potentiel d'interaction utilisé, la force d'un atome sur un autre est quasi-nulle et affecte peu la dynamique du système. C'est pourquoi on définit un rayon de coupure au-delà duquel la force d'interaction n'est pas calculée. Cette approximation évite un grand nombre d'opérations inutiles à chaque pas de calcul.

Donnons un exemple avec la Fig.2.6 qui montre le potentiel Lennard-Jones $V^{LJ}(r_{ij})$ en fonction de la distance entre deux atomes. Pour $r_{ij} \rightarrow \infty$, on a $\lim_{r_{ij} \rightarrow \infty} V^{LJ}(r_{ij}) \rightarrow 0$, c'est pourquoi le calcul de l'interaction entre deux atomes à de grandes distances n'apporte qu'une contribution négligeable à la force agissant sur chacun des deux atomes. En choisissant un rayon de coupure $r_{C_{in}}$ au-delà duquel le calcul des forces n'est pas effectué ($V^{LJ}(r_{ij} < r_{C_{in}}) = 0$), on limite le nombre de ces calculs.

Toutefois on constate que même si la valeur de $V^{LJ}(r_{ij})$ est faible, elle n'est pas nulle. La dynamique invitant les atomes à entrer ou sortir du rayon de coupure d'autres atomes, cette coupure nette peut mener à des problèmes de conservation d'énergie : une variation de l'énergie potentielle du système peut ne pas être accompagnée par une variation de l'énergie cinétique.

C'est pourquoi, outre le potentiel LJ usuel décrit par l'équation (2.5), un potentiel de lissage est ajouté au-delà du rayon de coupure $r_{C_{in}}$. Celui-ci a pour rôle de garder le potentiel jusqu'à un second rayon de coupure $r_{C_{out}}$ afin d'éviter une coupure nette du potentiel.

Le potentiel interatomique pour $r_{C_{in}} < r_{ij} < r_{C_{out}}$ s'écrit :

$$V_{tail}(r_{ij}) = \frac{(r_{C_{out}}^2 - r_{ij}^2)^2(r_{C_{out}}^2 + 2r_{ij}^2 - 3r_{C_{in}}^2)}{(r_{C_{out}}^2 - r_{C_{in}}^2)^3} \cdot V^{LJ}(r_{ij}) \quad (2.42)$$

L'insert de la Fig.2.6 représente le potentiel $V_{tail}(r_{ij})$ défini entre $r_{C_{in}}$ et $r_{C_{out}}$. À $r_{ij} = r_{C_{in}}$, on a $V^{LJ}(r_{ij}) = V_{tail}(r_{ij})$ et à $r_{ij} = r_{C_{out}}$, on a $V_{tail}(r_{ij}) = 0$: la coupure nette du potentiel est maintenant (lissée) jusqu'à $r_{C_{out}}$.

En résumé, les équations :

$$V_{ij}(r_{ij} < r_{C_{in}}) = V^{LJ}(r_{ij}) \quad (2.43)$$

$$V_{ij}(r_{C_{in}} < r_{ij} < r_{C_{out}}) = V^{LJ}(r_{ij}) \quad (2.44)$$

$$V_{ij}(r_{Cout} < r_{ij}) = 0 \quad (2.45)$$

Qui décrivent l'interaction entre deux atomes i et j (cas d'un potentiel Lennard-Jones). Le calcul des forces pendant la progression de l'algorithme de dynamique moléculaire est donc effectué seulement si $r_{ij} < r_{Cout}$.

L'écrantage très efficace de toute perturbation par les électrons de conduction dans un métal se traduit par une interaction à courte portée. Nous procédons donc de la même manière avec le potentiel EAM, le rayon de coupure est $r_C = 5.55\text{\AA}$

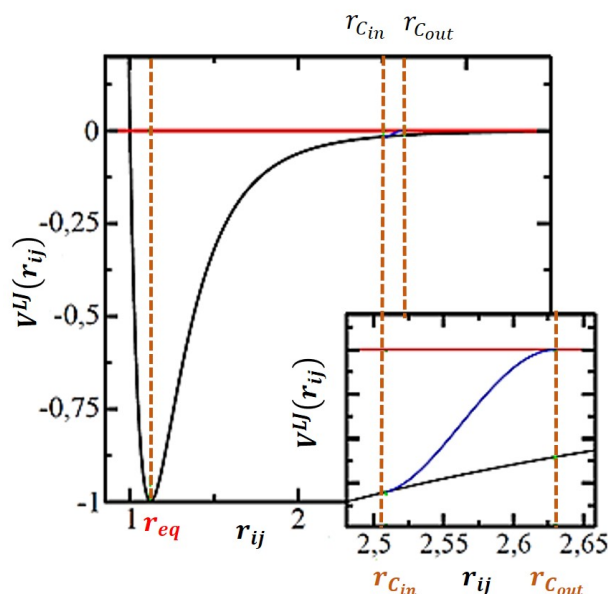


Figure : 2.6 – Potentiel LJ en fonction de la distance entre deux atomes en interaction. Dans cet exemple, le rayon de coupure à $r_C = 2.509\text{\AA}$ souligne la différence importante en énergie à cette distance. Le potentiel a été ajusté afin d'annuler le potentiel au rayon de coupure.

2.6.2.3 Conditions périodiques

Dans la dynamique moléculaire, les boîtes de la simulation ont évidemment des dimensions finies et fixes. Ce qui peut causer des problèmes aux frontières du système. Donc les atomes proches de la frontière auraient moins de voisins que ceux de l'intérieur.

Evidemment cette situation n'est pas réaliste, à la limite si l'on étudie un seul cluster d'atomes cette approche n'a pas d'effets importants mais si l'on veut étudier l'évolution d'un gaz d'atomes, les effets de surface induits fausseraient les résultats de simulation.

La solution est que chaque particule dans la boîte a la possibilité d'interagir non uniquement avec les autres particules qui existent dans la boîte mais aussi avec leurs images dans les boîtes adjacentes (indiqué par des cercles pointillés dans la Fig.2.7. Ainsi les interactions «

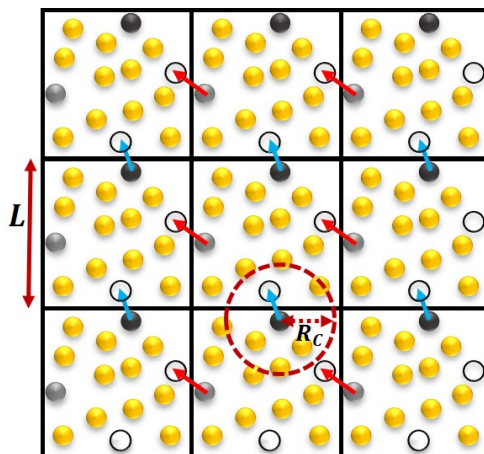


Figure : 2.7 – Conditions aux frontières périodiques.

traversent » les frontières de la boîte. Comme exemple, le calcul des forces sur l'atome rouge dans la boîte centrale s'effectue à partir des contributions des autres atomes de cette boîte (les atomes verts) et des boîtes avoisinantes (les atomes bleus) qui se trouvent à l'intérieur de la distance de troncature R_c (Rayon de coupure). En outre, quand un atome, comme l'atome jaune, quitte la boîte centrale il doit être remplacé par une particule identique entrant en même temps par la face opposée en même vitesse. Cependant, la boîte R_{box} doit excéder deux fois le Rayon de coupure ($2R_c < R_{box}$) et éviter que les particules interagissent avec trop d'images, en interagissant avec une particule ou l'image de cette particule la plus proche d'elle [33].

2.6.3 Ensemble thermodynamiques

Un système peut être isolé ou peut échanger de l'énergie avec un autre système. Nous décrivons le cas d'un système isolé et le cas d'un système en contact avec un thermostat.

- a. Ensemble NVE :** Dans une simulation de dynamique moléculaire standard (décrite par les équations 2.40 et 2.41), les équations de Hamilton décrivent l'évolution de particules pour un nombre de particules N constant. L'énergie totale E est conservée : l'ensemble décrit par les simulations est l'ensemble microcanonique (N, V, E) . Ce système est isolé : pas d'échange de matière, de travail ou de chaleur avec l'environnement extérieur au système.
- b. Ensemble NVT :** Le système d'écrit dans l'ensemble canonique (N, V, T) . Peut échanger de l'énergie sous forme de chaleur avec un thermostat. Notons que le système (système NVT+thermostat) est décrit dans un ensemble (N, V, E) .
- c. Thermostat de Nosé-Hoover :** Les premiers algorithmes permettant de d'écrire un contrôle de la température sont basés sur des ajustements de la vitesse des particules

[34]. Celui que nous utilisons dans les simulations présentées dans ce manuscrit est l'algorithme de Nosé-Hoover [35][36].

S. Nosé proposé de réaliser des simulations de dynamique moléculaire à température constante en autorisant la fluctuation de l'énergie totale du système. L'idée de Nosé est de créer un réservoir d'énergie et de le considérer comme un degré de liberté supplémentaire pris en compte dans la description du système à travers un hamiltonien étendu [35]. Ce réservoir est un thermostat qui permet de contrôler la température.

W.G. Hoover a complété cette étude [36] et établie les équations suivantes :

$$\vec{\dot{r}}_i = \frac{\vec{P}_i}{m_i} \quad (2.46)$$

$$\vec{P}_i = \vec{F}_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) - \zeta \vec{P}_i \quad (2.47)$$

$$\zeta = \frac{1}{Q} \left[\sum_i \frac{\vec{P}_i^2}{2m_i} - 3Nk_B T \right] \quad (2.48)$$

Où ζ est un coefficient de friction thermodynamique qui permet l'échange de chaleur avec le thermostat et Q la masse associée au thermostat. Les équations précédentes permettent d'obtenir la statistique de l'évolution du système dans l'ensemble canonique.

2.6.4 Grandeurs moyennes

Expérimentalement, pour étudier les propriétés d'équilibre d'un système, on mesure la température et la pression. Ces grandeurs macroscopiques peuvent être reliées à des états microscopiques du système. Dans les simulations de dynamique moléculaire, on relie les états aux grandeurs moyennes. À l'échelle macroscopique, seules quelques variables sont nécessaires pour décrire un système, par exemple pour un gaz, les volume, pression et température suffisent. À l'échelle microscopique, 6N variables sont nécessaires : trois coordonnées de position et trois coordonnées de quantité de mouvement pour chacun des atomes.

Dans les simulations de dynamique moléculaire, l'utilisateur a accès :

- Aux grandeurs instantanées, qui dépendent de l'évolution temporelle du système, de la dynamique (température instantanée, énergie dans un état donné...);
- Aux grandeurs moyennes, qui correspondent aux grandeurs de l'équilibre thermique (température moyenne, énergie du système à l'équilibre...).

Connaissant l'évolution temporelle de chaque particule constituant le système, le calcul de grandeurs macroscopiques est une moyenne temporelle de leur trajectoire. Soit A une grandeur quelconque, on a :

$$\bar{A} = \lim_{T_S \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{T_S} \sum_{T_0}^{T_0+T_S} A(t) dt \right] \quad (2.49)$$

Où T_S est la durée de la simulation, grande devant le temps caractéristique des fluctuations du système.

Notons que préalablement à l'étude, le système est thermalisé dans un état d'équilibre.

Dans les simulations présentées, la boîte de simulation est créée, puis la température est augmentée progressivement par paliers jusqu'à celle voulue. Avant de passer au palier supérieur, la température doit converger vers une température d'équilibre. L'équilibration par paliers permet d'éviter les grandes fluctuations thermiques qui pourraient provoquer un changement d'état du système.

2.6.5 Dynamique Moléculaire trempée

La dynamique moléculaire trempée est une méthode de simulation microcanonique. Dans laquelle les atomes de la surface d'un système se relaxent sous l'effet des interactions interatomiques dans le but de minimiser l'énergie totale. Le principe de cette méthode de trempe est très simple, il suffit tout simplement de calculer la force agissant sur l'atome $i \ll f_i \gg$ ainsi que sa vitesse $\ll v_i \gg$ et par la suite le produit $\ll f_i \cdot v_i \gg$. Si $f_i \cdot v_i > 0$, le système continue son mouvement déterministe suivant les équations de Newton qui sont résolus par un algorithme comme l'algorithme de Verlet-vitesse. Par contre, si $f_i \cdot v_i < 0$, on effectue une trempe par une annulation des vitesses des atomes, ce qui permet de converger le système vers une énergie potentiel minimale. Toutefois, les atomes peuvent être piégés dans des sites énergétiquement moins stables.

Nous soulignons que dans un premier temps les atomes du système commencent à se relaxer induisant à l'augmentation de la température. Le déplacement de ces atomes se réduit avec le temps ce qui induit à une diminution rapide de la température. Après un temps suffisant, la température du système tend vers 0 en raison de la procédure de trempe.

2.6.6 Dynamique moléculaire à température constante

Contrairement à la dynamique moléculaire trempée qui consiste à minimiser l'énergie du système, cette méthode permet de simuler sa dynamique à une température donnée (ensemble canonique). Dans cette simulation, on doit assurer la stabilité de la température à l'aide d'un thermostat. Dans ce but, il y a le thermostat d'Anderson [37] dans lequel le processus stochastique (certaines particules, choisies au hasard, sont soumises à une impulsion comme si elles subissaient une collision avec un milieu à une température donnée) assure le couplage du système avec un bain thermostaté. On note que, ce couplage est déterminé par la fréquence de collision η . Durant cette procédure, les vitesses atomiques sont renormalisées à chaque pas de

temps. Pour cela, les vitesses générées sont données par la distribution de Maxwell-Boltzmann suivante :

$$P(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{m \cdot v^2}{2k_B T}\right) \quad (2.50)$$

Grâce au processus stochastique, tous les niveaux d'énergie constante peuvent être explorés en fonction de leurs poids. Les collisions de ce processus sont considérées comme des événements Monté Carlo faisant varier le système d'un état d'énergie (équilibré en microcanonique) à un autre état d'énergie (à nouveau équilibré en microcanonique). En revanche, entre deux collisions successives considérées non-corrélées, le système évolue selon la dynamique moléculaire à énergie constante. Pour cela, on peut définir l'intervalle de temps entre ces collisions par la loi de Poisson :

$$P(v, t) = v \exp(-vt) \quad (2.51)$$

Avec $p(v, t)$ est la probabilité d'avoir une collision dans l'intervalle de temps δt . En effet, à chaque pas de temps de simulation, nous calculons la quantité $\eta \delta t$ et on extrait un nombre aléatoire entre 0 et 1 : si ce nombre est inférieur à $\eta \delta t$, la particule subit une collision, c'est-à-dire que sa vitesse est modifiée pour obéir à une distribution de Maxwell-Boltzmann (une gaussienne tirée des "Numerical Recipes"[38] correspondant à la température désirée.

2.7 Méthodes pour déterminer l'énergie d'activation et chemin de diffusion

2.7.1 Energie potentielle de surface et barrière de diffusion

Pour décrire l'évolution d'une particule dans un système, on peut représenter l'environnement par une (hyper-)surface d'énergie potentielle. Cette surface représente la contribution de chaque atome de l'environnement à l'énergie totale. Pour trouver les minima locaux de cette surface, on utilise un algorithme de minimisation détaillé dans la section 2. Dans la théorie de l'état de transition (TST Transition State Theory), on peut définir un chemin réactionnel entre deux minima, et une coordonnée de réaction le long de ce dernier.

La Fig.2.8 représente un profil d'énergie (à une dimension) en fonction de la coordonnée de réaction. Les positions A et C correspondent aux minima locaux de l'énergie potentielle. La position B correspond au point col entre ces deux positions. La différence d'énergie $E_A = E(x_B) - E(x_A)$ correspond à la barrière d'énergie qui doit être dépassée pour déplacer de l'état A à l'état B et la différence $E_C = E(x_B) - E(x_C)$ à l'énergie nécessaire pour passer de l'état C à l'état A. Pour déterminer le chemin réactionnel.

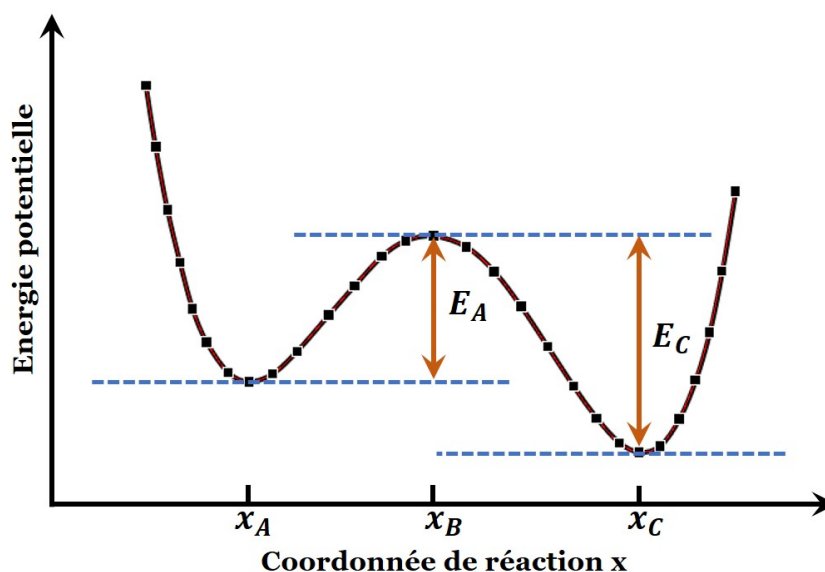


Figure : 2.8 – *Energie potentielle en fonction de la coordonnée de réaction. La barrière d'énergie à franchir pour passer d'un état à un autre est $E_A = E(x_B) - E(x_A)$ et $E_C = E(x_B) - E(x_C)$.*

2.7.2 Algorithmes de Minimisation

Les algorithmes de minimisation sont des cas particuliers d'algorithmes d'optimisation.

La fonction à minimiser dans les simulations de notre travail est l'énergie potentielle. Nous utilisons et décrivons la méthode du gradient conjugué [39]. Cette dernière est l'algorithme de minimisation le plus fréquemment utilisé. Comme la méthode du gradient, il s'agit d'une méthode itérative établie pour trouver un minimum local d'une fonction.

Soit l'énergie potentielle définie par la fonction $E_{pot}(\vec{R}_i)$ avec $\vec{R}_i$ une configuration du système étudié. L'algorithme consiste en un calcul du gradient de cette fonction à partir d'une position initiale $\vec{R}_0$. Le gradient $-\vec{\nabla} E_{pot}(\vec{R}_0)$ désigne la direction de plus grande pente négative.

Dans cette direction, on cherche le minimum x_{min} de la fonction à une seule variable $f(x) = E_{pot}(\vec{R}_0 - x \vec{\nabla} E_{pot}(\vec{R}_0))$. A partir de la position $\vec{R}_1 = \vec{R}_0 - x_{min} \vec{\nabla} E_{pot}(\vec{R}_0)$, on détermine la nouvelle direction de recherche en calculant le gradient $-\vec{\nabla} E_{pot}(\vec{R}_1)$ projeté dans l'(hyper-)plan perpendiculaire à $\vec{\nabla} E_{pot}(\vec{R}_0)$ calculé au pas précédent.

L'algorithme progresse jusqu'à ce que la différence entre les positions $\vec{R}_{i+1}$ et $\vec{R}_i$ soit inférieure à la précision voulue, indiquant que le système est dans la configuration correspondant au minimum local de l'énergie potentielle.

2.7.3 La méthode NEB « Nudged Elastic Band »

Dans la TST, le chemin le plus probable pour passer d'une configuration à une autre dans l'espace des configurations est le chemin d'énergie minimum (MEP pour minimum energy path). Un exemple de MEP est le franchissement de la barrière d'énergie par un adatome d'un site d'adsorption à un autre lors de la diffusion à la surface d'un substrat. La méthode NEB (Nudge Elastic Band) [40, 42] est une méthode permettant de déterminer le MEP connaissant l'état initial et l'état final de la transition.

La méthode consiste à construire une chaîne constituée de répliques du système, reliées par des ressorts. Le principe de la méthode est décrit sur la Fig.2.9. Au début de la simulation, l'état initial et l'état final sont connus. Des répliques de ces états sont créées et réparties par interpolation entre les deux états connus. Chacune d'entre elles est reliée par des ressorts avec ses voisines. On travaille avec un système étendu constitué de l'ensemble des images du système réel. La méthode consiste ensuite à utiliser un algorithme de minimisation pour chaque image en tenant compte des liaisons entre répliques. Quand la minimisation atteint une précision suffisante, le profil donné par les couples coordonnés de réaction/énergie correspond au MEP entre les états A et B.

Dans la force agissant sur les particules d'une image, on ne tient compte que de la composante tangentielle de la force de rappel $\vec{F}_i^{rappel}$ due au ressort et de la composante perpendiculaire à cette tangente de la force réelle $\vec{F}_i^{réelle}$ (force due à la surface de potentiel $\vec{F}_i^{réelle} = -\vec{\nabla}_{\vec{R}_i} E_{pot}(\vec{R}_i)$)

$$\vec{F}_i = \vec{F}_i^{p.réelle} + \vec{F}_i^{t.rappel} \quad (2.52)$$

Où les notations t et p désignent respectivement les composantes tangentielles et normales des forces concernées. La composante tangentielle de la force de rappel s'écrit :

$$\vec{F}_i^{t.rappel} = (k_r |\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i| - |\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}| \cdot \vec{d}_i) \vec{d}_i \quad (2.53)$$

Avec k_r la constante de rappel (la constante d'élasticité) et $\vec{d}_i$ un vecteur unitaire indiquant la direction tangentielle à la chaîne d'images à une image donnée, et calculée en fonction des positions des images voisines :

$$\vec{d}_i = \frac{\vec{R}_i + \vec{R}_{i-1}}{|\vec{R}_i + \vec{R}_{i-1}|} + \frac{\vec{R}_{i+1} + \vec{R}_i}{|\vec{R}_{i+1} + \vec{R}_i|} \quad \vec{d}_i = \frac{\vec{d}_i}{|\vec{d}_i|} \quad (2.54)$$

La composante normale de la force réelle s'écrit :

$$\vec{F}_i^{p.réelle} = \vec{F}_i^{réelle} - (\vec{F}_i^{réelle} \cdot \vec{d}_i) \vec{d}_i \quad (2.55)$$

Un algorithme de minimisation est ensuite utilisé pour ajuster la position des images à partir de l'équation (2.52). Les positions des images convergent vers le MEP et sont espacées régulièrement suivant la coordonnée de réaction si les constantes de raideur k_r sont les mêmes

entre chaque image.

Notons que le MEP obtenu ne dépend ni de la constante de raideur choisie, ni de l'algorithme de minimisation. En revanche, l'efficacité de la convergence dépend de ces paramètres.

Une modification de cette méthode est nécessaire pour connaître avec précision le maximum de l'énergie potentielle en déplaçant l'image de plus haute énergie suivant la coordonnée de réaction de manière à la positionner au maximum du potentiel. On utilise alors un algorithme identique à la NEB sauf pour le traitement spécial d'une image, la Climbing-image-NEB [42] (CI-NEB). Après les quelques itérations classiques de NEB, la plus haute énergie est identifiée. A ce moment-là, la force agissant sur cette image (notée $i, \max$) s'écrit :

$$\overrightarrow{F_{i, \max}} = \overrightarrow{F_{i, \max}^{\text{réelle}}} - 2\overrightarrow{F_{i, \max}^{\text{réelle}}} \quad (2.56)$$

D'une manière à déplacer l'image vers les plus hautes énergies dans la direction tangentielle et vers les plus basses énergies dans la direction normale. L'énergie de cette image n'est plus affectée par les ressorts et sa position converge vers le maximum du potentiel, permettant d'obtenir le MEP de manière plus précise.

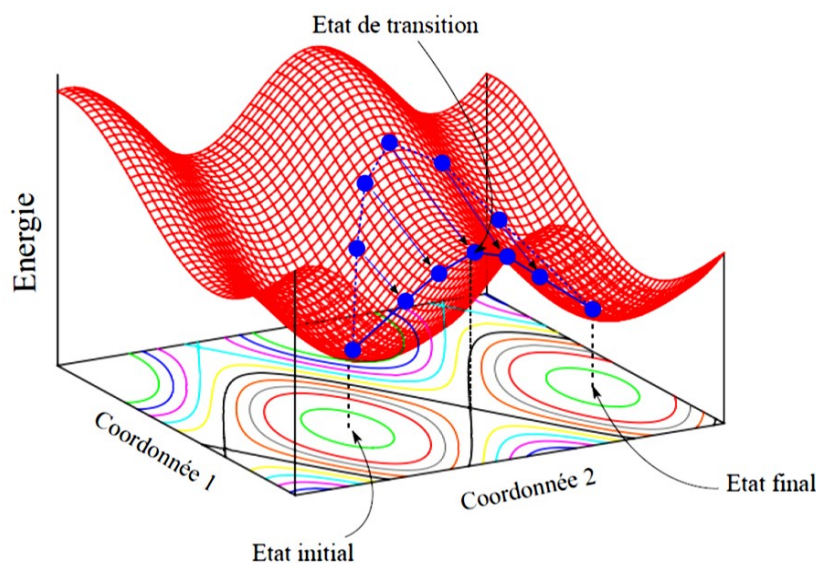


Figure : 2.9 – Schéma de principe de la méthode Nudge Elastic Band. Pour trouver le chemin d'énergie minimum entre deux états du système, un chemin initial (en pointillés) est construit en connectant l'état initial et l'état final. Les positions intermédiaires (répliques du système) sont placées par interpolation.

Les forces d'élasticité permettent d'agir seulement le long de la bande de telle sorte que la distance entre les images reste constante. Alors que, les forces de potentielles permettent d'agir dans toutes les directions perpendiculaires à la bande. Bien que cette méthode présente

des résultats fiables et constitue une procédure précise pour la détermination des énergies d'activation, elle peut être très lente. Pour cela, dans notre travail de thèse, nous avons utilisé la méthode de drag pour calculer nos barrières de diffusion.

2.7.4 Méthode de glissement $\ll Drag\ method \gg$

Cette méthode est la méthode la plus simple pour trouver les états de transition. Dans cette méthode, un degré de liberté de l'adatom est maintenu constant tandis qu'il est relaxé dans tous les autres degrés de liberté [N-1](#). De plus, tous les atomes du substrat sont libres de se relaxer dans toutes les directions (tous les degrés de liberté sont libres). Le principe de la méthode de glissement est de faire déplacer l'adatom de son site initial vers un site voisin vacant. A chaque pas sur le chemin de diffusion, la particule diffusante est permise de se relaxer dans le plan perpendiculaire à la direction du mouvement. L'énergie maximale obtenue est considérée comme étant l'énergie du point selle. En général, les coordonnées de réaction choisies correspondant à la distance entre deux sites d'adsorption d'un atome.

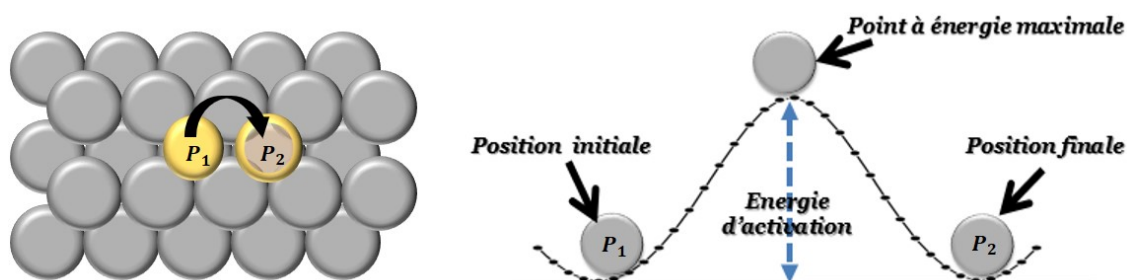


Figure : 2.10 – Profil de l'énergie lors du déplacement d'un adatome à la température de 0K.

2.8 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons élucidé les différentes énergies d'interactions pour les adatoms d'un système ainsi que les potentielles d'interactions et les méthodes le plus largement utilisées dans la simulation en physique des matériaux. Toutes les approches de simulations numériques citées auparavant permettent de prévoir et d'analyser la dynamique des systèmes à l'échelle atomique et répondre aux défis concernant les structures et leurs évolutions dans les différentes conditions expérimentales. Aussi, on pourrait comprendre les effets des paramètres contrôlables de manière expérimentale et concevoir des études avec les propriétés pratiques souhaitées. Dans la suite nous allons utiliser l'approche de la dynamique moléculaire pour étudier et paramétrer les propriétés de diffusion surfacique dans les métaux Cu, Ag, Au et Pt.

Références

- [1] Z. Zhang and M. G. Lagally, T. Michely, M. Hohage, M. Bott, and G. Comsa, **“Inversion of Growth Speed Anisotropy in Two Dimensions”**, (*Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, no. 25, pp. 3943–3946, 1993), [https://doi : 10.1103/PhysRevLett.70.3943](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.3943).
- [2] P. Feibelman, **“First-principles step-and kink-formation energies on Cu(111)”**, (*Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 60, no. 15, pp. 11118–11122, 1999) [https://doi : 10.1103/PhysRevB.60.11118](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.11118).
- [3] M. Kalff, G. Comsa, and T. Michely, **“How Sensitive is Epitaxial Growth to Adsorbates?”**, (*Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 6, pp. 1255–1258, 1998,) [https://doi : 10.1103/PhysRevLett.81.1255](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.1255).
- [4] P. Ungerer, B. Tavitiyan, and A. Boutin, **“Applications of molecular simulation in the oil and gas industry : Monte Carlo methods”**, (*Editions Technip, FRANCE 2005*).
- [5] A. R. Kansal and S. Torquato, **“Prediction of trapping rates in mixtures of partially absorbing spheres”**, (*J. Chem. Phys.*, vol. 116, no. 24, pp. 10589–10597, 2002), [https://doi : 10.1063/1.1479718](https://doi.org/10.1063/1.1479718).
- [6] J. E. Jones, **“On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas”**, (*Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 106, no. 738, pp. 463–477, 1924,) [https://doi : 10.1098/rspa.1924.0082](https://doi.org/10.1098/rspa.1924.0082).
- [7] E. Bauer a, T. Duden a, H. Pinkvos a, H. Poppa b and K. Wurm, **“LEEM studies of the microstructure and magnetic domain structure of ultrathin films”**, (*Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 156, pp. 1-6, 1996), [https://doi :iopscience.iop.org/0953-8984/8/45/011](https://doi.org/10.1088/0953-8984/8/45/011)
- [8] B. M. Axilrod and E. Teller, **“Interaction of the van der Waals type between three atoms”**, (*J. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 6, pp. 299–300, 1943), [https://doi : 10.1063/1.1723844](https://doi.org/10.1063/1.1723844).
- [9] F. H. Stillinger and T. A. Weber, **“Computer simulation of local order in condensed phases of silicon”**, (*Phys. Rev. B*, vol. 31, no. 8, pp. 5262–5271, 1985), [https://doi : 10.1103/PhysRevB.31.5262](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.5262).
- [10] M. W. Finnis and J. E. Sinclair, **“A simple empirical N-body potential for transition metals”**, (*Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.*, vol. 50, no. 1, pp. 45–55, 1984), [https://doi : 10.1080/01418618408244210](https://doi.org/10.1080/01418618408244210).
- [11] A. P. Sutton and J. Chen, **“Long-range Finnis–Sinclair potentials”**, (*Philos. Mag. Lett.*, vol. 61, no. 3, pp. 139–146, 1990), [https://doi : 10.1080/09500839008206493](https://doi.org/10.1080/09500839008206493).
- [12] F. Cleri and V. Rosato, **“Tight-binding potentials for transition metals and alloys”**, (*Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 1, pp. 22–33, 1993), [https://doi : 10.1103/PhysRevB.48.22](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.22).

- [13] M. S. Daw and M. I. Baskes, “**Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals**”, (*Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 17, pp. 1285–1288, 1983), [https://doi : 10.1103/PhysRevLett.50.1285](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.1285).
- [14] M. S. Daw and M. I. Baskes, “**Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals**”, (*Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 15, pp. 10197–10204, 1988), [https://doi : 10.1103/PhysRevB.29.6443](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.6443).
- [15] S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw, “**Computational investigations of the monolayer heteroepitaxial growth of Au on Ni(110)**”, (*Phys. Rev. B*, vol. 33, no. 12, pp. 7983–7991, 1986), [https://doi : 10.1016/j.susc.2003.11.023](https://doi.org/10.1016/j.susc.2003.11.023).
- [16] T. L. Gilbert, “**Structure determination of the reconstructed Au(110) surface**”, (*Surf. Sci. Lett. Struct.*, vol. 88, pp. 29–34, 1979), [https://doi : 10.1016/0039-6028\(79\)90093-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(79)90093-1)
- [17] E. R. Johnson and A. D. Becke, “**Diffusion barriers for Ag and Cu adatoms on the terraces and step edges on Cu(100) and Ag(100) : An ab initio study**”, (*J. Chem. Phys.*, vol. 123, no. 2, 2005), [https://doi : 10.1103/PhysRevB.80.235413](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.235413).
- [18] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, and U. Becker, “**Atom Condensation on Surface Clusters : Adsorption or Incorporation ?**”, (*Chem. Phys.*, vol. 356, no. 1–3, pp. 98–109, 2009), [https://doi : 10.1103/PhysRevLett.75.2964](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.2964).
- [19] K. Wandelt, “**Properties and influence of surface defects**”, (*Surf. Sci.*, vol. 251–252, no. C, pp. 387–395, 1991), [https://doi : 10.1016/0039-6028\(91\)91021-O](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)91021-O).
- [20] D. W. Hermann, “**Computer Simulation Methods, 2nd edn., Chap 4**”. (*Springer-Verlag, Berlin, 1998*)
- [21] M. Bott, M. Hohage, M. Morgenstern, T. Michely, and G. Comsa, “**New Approach for Determination of Diffusion Parameters of Adatoms**”. (*Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, no. 8, pp. 1304–1307, 1996), [https://doi : 10.1103/PhysRevLett.76.1304](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.1304).
- [22] R. Stumpf and M. ScheffHer. “**Theory of Self-Diffion at and Growth of Al(111)**”. (*Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, no. 2, pp. 254–259, 1994), <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.254>
- [23] A. B. Bortz, M. H. Kalos, and J. L. Lebowitz, “**A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems**”. (*J. Comput. Phys.*, vol. 17, no. 1, pp. 10–18, 1975).
- [24] H. C. Kang and W. H. Weinberg, “**Dynamic Monte Carlo with a proper energy barrier : Surface diffusion and twodimensional domain ordering**”. (*J. Chem. Phys.*, vol. 90, no. 5, pp. 2824–2830, 1989), [https://doi : 10.1063/1.455932](https://doi.org/10.1063/1.455932).
- [25] M. Newman and G. Barkema, “**Monte carlo methods in statistical physics chapter 1-4**”. (*Oxford University Press : New York, USA, 1999.*),
- [26] K. A. Fichthorn and W. H. Weinberg, “**Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo simulations**”. (*J. Chem. Phys.*, vol. 95, no. 2, pp. 1090–1096, 1991), [https://doi : 10.1063/1.461138](https://doi.org/10.1063/1.461138).
- [27] P. Zoontjens, T. P. Schulze, and S. C. Hendy, “**Hybrid method for modeling epitaxial growth : Kinetic Monte Carlo plus molecular dynamics**”. (*Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 76, no. 24, pp. 1–6, 2007), [https://doi : 10.1103/PhysRevB.76.245418](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.245418).

- [28] M. P. Allen and D. J. Tildesley, **“Computer simulation of liquids”**. (*Oxford university press*, 2017).
- [29] D. Frenkel and B. Smit, **“Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications”**. (*Computational sciences series, vol. 1.pp. 1 - 638 , 2002*). [http ://dx.doi.org/10.1063/1.881812](http://dx.doi.org/10.1063/1.881812)
- [30] M. Tuckerman, **“Statistical mechanics : theory and molecular simulation”**. (*Oxford university press*, 2010).
- [31] S. Yip, **“Handbook of materials modeling”**. (*Springer Science and Business Media, The Netherlands 2007*).
- [32] M. Perez and C. Becquart, **“Dynamique moléculaire appliquée aux matériaux”**.(*Techniques de l’Ingénieur, pp 169, 2010*)
- [33] F. BOUKLI-HACENE, **“Etude de l’interaction de quelques sels de métaux avec les sucres en solution aqueuse par modélisation moléculaire”**. (*Thèse de doctorat, 2016.*). [http ://dspace.univ-tlemcen.dz/handle/112/8831](http://dspace.univ-tlemcen.dz/handle/112/8831)
- [34] L. V. Woodcock, **“Isothermal molecular dynamics calculations for liquid salts”**. (*Chem. Phys. Lett., vol. 10, no. 3, pp. 257–261, 1971*), [https ://doi : 10.1016/0009-2614\(71\)80281-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(71)80281-6).
- [35] S. Nosé, **“A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods”**. (*J. Chem. Phys., vol. 81, no. 1, pp. 511–519, 1984*), [https ://doi : 10.1063/1.447334](https://doi.org/10.1063/1.447334).
- [36] Y. Kassir, M. Kupiec, A. Shalom, and G. Simchen, **“Cloning and mapping of CDC40, a Saccharomyces cerevisiae gene with a role in DNA repair”**. (*Curr. Genet., vol. 9, no. 4, pp. 253–257, 1985*), [https ://doi : 10.1007/BF00419952](https://doi.org/10.1007/BF00419952).
- [37] S. Nosé, **“Molecular dynamics simulations at constant temperature and pressure”**. (*Comput. Simul. Mater. Sci., vol. 2384, no. 1980, pp. 21–41, 1991*), [https ://doi : 10.1007/978-94-011-3546-7-2](https://doi.org/10.1007/978-94-011-3546-7-2).
- [38] W. Press, B. Flannery, S. . Teukolsky, and W. Vetterling, **“Numerical recipes : The Art of the Scientific Computing”**. ((*Vetterling, Numerical recipes : The Art of the Scientific Computing, Cambridge Univ. Press, p. 737, 1989*).
- [39] M. R. Hestenes and E. Stiefel, **“Methods of conjugate gradients for solving linear systems”**. (*J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934), vol. 49, no. 6, pp. 409–436, 1952*).
- [40] A. Nakano, **“A space–time-ensemble parallel nudged elastic band algorithm for molecular kinetics simulation”**. (*Comput. Phys. Commun., vol. 178, no. 4, pp. 280–289, 2008*), [https ://doi : 10.1016/j.cpc.2007.09.011](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2007.09.011).
- [41] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, **“A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths ”**. (*J. Chem. Phys., vol. 113, no. 22, pp. 9901–9904, 2000*), [https ://doi : 10.1063/1.1329672](https://doi.org/10.1063/1.1329672).
- [42] hem. Phys., vol. 113, G. Henkelman and H. Jónsson, **“Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points”**. (*J. C no. 22, pp. 9978–9985, 2000*), [https ://doi : 10.1063/1.1323224](https://doi.org/10.1063/1.1323224).

Chapitre 3

Étude de la relaxation des adatoms sur des surfaces métalliques (110) de Pt, Au, Cu et Ag

À fin de maîtriser le problème de la diffusion sur une surface d'adsorption donnée il est nécessaire de relaxer la surface selon les trois directions en laissant les adatoms sous l'effet d'interactions mutuelles seulement sans aucune contrainte à 0K. Concernant nos systèmes étudiés le phénomène de la relaxation décrit une contraction ou décontraction en position entre la couche supérieure et les inter-couches où les adatoms déposés.

Sommaire

3.1	Introduction	79
3.2	Description des simulations	79
3.2.1	Boîte de simulation	79
3.2.2	Orientation cristalline (110)	80
3.2.3	Relaxation du substrat de surface (110)	81
3.3	Relaxation des surfaces et des adatoms	82
3.3.1	Relaxation multicouche	82
3.3.2	Relaxation du substrat avec adatome	83
3.3.2.1	Relaxation de l'adatome	84
3.3.2.2	Réponse des proches voisins à la présence de l'adatome	87
3.3.2.3	Variation de la longueur de liaison	87
3.4	Adatome sur des surfaces à marches	88
3.4.1	Relaxation des surfaces métalliques à marches	88
3.4.2	Relaxation de l'adatome et réponse des proches voisins	89
3.5	Conclusion	91

3.1 Introduction

L'étude de la croissance cristalline a toujours été d'un grand intérêt fondamental et technologique, en raison de son vaste potentiel d'applications[1][2]. On cite à titre d'exemple les couches minces qui sont utilisées dans de nombreux dispositifs et ils ont beaucoup d'applications technologiques, notamment dans les domaines de la micro-électronique, les capteurs, les catalyses hétérogènes, et la biomédecine. Généralement, une méthode largement appliquée pour la conception de matériaux à dimensions nanométriques consiste à déposer des atomes ou des molécules sur un substrat solide. La formation de ces matériaux est gouvernée par trois processus à savoir l'adsorption des adatoms, leur diffusion sur la surface et l'agrégation. Alors, la compréhension des processus fondamentaux intervenant lors de la croissance permet l'obtention des matériaux à hautes performances et à meilleures qualités. En effet, la connaissance des mécanismes de la croissance en surface et leurs énergies associées au niveau atomiques est un sujet très important. La compréhension de ces processus atomiques permet de prédire l'évolution de la morphologie pendant la croissance [3][4].

La surface d'un matériau est, en général, caractérisée par une coordination et une structure électronique qui peut être très différente de celles du volume. Pour réduire cette différence, plusieurs phénomènes peuvent se produire comme la relaxation des premiers plans atomiques de surface ou une reconstruction par réarrangement des atomes de surface. Dans cette partie nous présentons les relaxations associées au surface (110) de cuivre, d'argent et d'or.

Dans un premier temps, nous nous intéressons à la diffusion et l'adsorption d'un simple adatome sur une surface métallique, en choisissant l'Ag et Cu comme des substrats. Mais avant l'étude énergétique, il est très intéressant de commencer par présenter une étude de la relaxation des couches avec et sans adatoms pour les quatre matériaux Pt, Au, Cu et Ag de surface (110).

3.2 Description des simulations

3.2.1 Boite de simulation

Afin d'étudier le phénomène de la relaxation, une boîte de simulation est créée pour définir les limites de nos simulations. Les simulations sont exécutées en utilisant une boîte de simulation constituée de 800 atomes. La taille du substrat (L_x, L_y, L_z) de Pt, Au, Cu et Ag (110) est $(10 \times 10 \times 8)$ maille dans chaque direction. Tandis que, la géométrie (1×2) est construite à partir de la surface parfaite $(1 \times 1)(110)$ en enlevant des atomes d'une colonne (n) et en laissant les atomes de la colonne (n+1) des premières couches afin d'obtenir cette géométrie. La Figure 3.1 représente les surfaces non reconstruites et reconstruites sur lesquelles l'adatome diffuse.

Les conditions aux limites périodiques sont appliquées suivant l'axe des x et l'axe des y.

Tous les atomes du substrat vibrent librement sans aucune contrainte. Les atomes constituant chaque système ont été initialement placés dans leurs positions exactes, ensuite, les systèmes ont été relaxés pendant 10 ps dans toutes les directions uniquement sous l'effet de leurs interactions mutuelles.

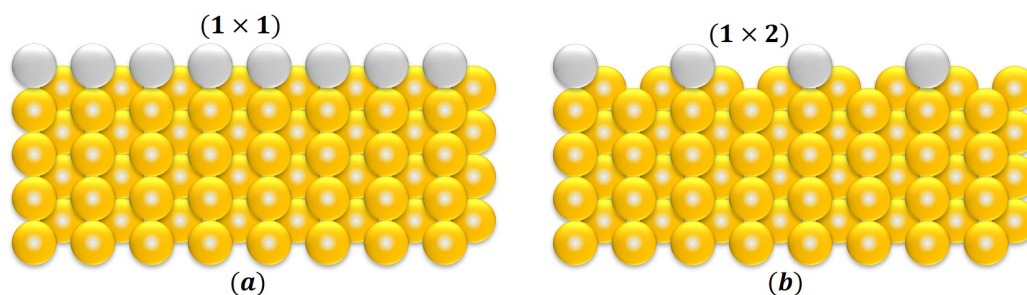


Figure : 3.1 – Représentation de la structure parfaite (1×1) et des structures reconstruites (1×2) de la surface (110) .

3.2.2 Orientation cristalline (110)

Les surfaces (110) structurées à partir des cubiques à faces centrées (cfc) ont des géométries très intéressantes pour plusieurs raisons rendant l'étude sur la face (110) plus complexe et intéressante [5]. L'une de ces raisons se manifeste dans l'anisotropie géométrique dans laquelle les directions x et y ne sont pas identiques contrairement à la surface (100) où les directions x et y sont identiques (voir la Fig.3.2). L'autre spécificité de la surface (110) se manifeste dans la présence des canaux de diffusion qui, à première vue, favorisent la diffusion unidimensionnelle [6][7]. Cependant, au cours de la diffusion d'un adatome sur une surface (110), on peut noter aussi la participation d'un deuxième mécanisme classé comme une diffusion (2D), il s'agit du phénomène d'échange [8].

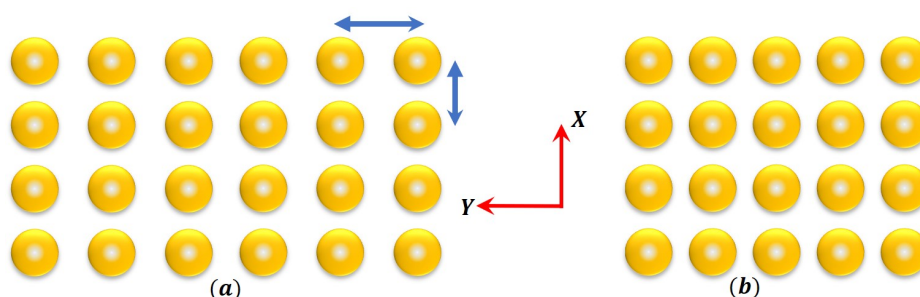


Figure : 3.2 – Schéma représente la surface de deux symétries : a) symétrie (110) et b) symétrie (100)

3.2.3 Relaxation du substrat de surface (110)

La croissance épitaxiale est toujours réalisée à partir d'un substrat. Le choix du substrat doit donc être un paramètre de la simulation. L'étude de la relaxation des couches des substrats métalliques (couches supérieures) avec ou sans adatoms est essentielle avant d'entamer le calcul des propriétés énergétiques ou déclencher une croissance cristalline. Cette relaxation est faite de manière à laisser la force d'interaction agir sur tous les adatoms sans aucune contrainte externe et aucune restriction à température absolue (0 K). Dans ce cas, on dit que nous avons une étude statique. Ceci permet aux atomes de se relaxer dans tous les sens sous l'effet de leur interaction atomique seulement et sans agitation thermique. Dans la Fig. 3.3 nous présenterons la relaxation des différents plans d'atomes du substrat (110).

Dans le but de calculer le taux de la relaxation nous avons mesuré est calculée en mesurant le pourcentage de changement de la distance entre la première et la deuxième couche par rapport à la distance avant et après la relaxation selon la formule suivante :

$$\Delta d_{ij} = \frac{d_{ij} - d_0}{d_0} \quad (3.1)$$

Où d_{ij} est la distance moyenne entre la couche i et la couche j après la relaxation et d_0 est la même distance pour une surface non relaxée.

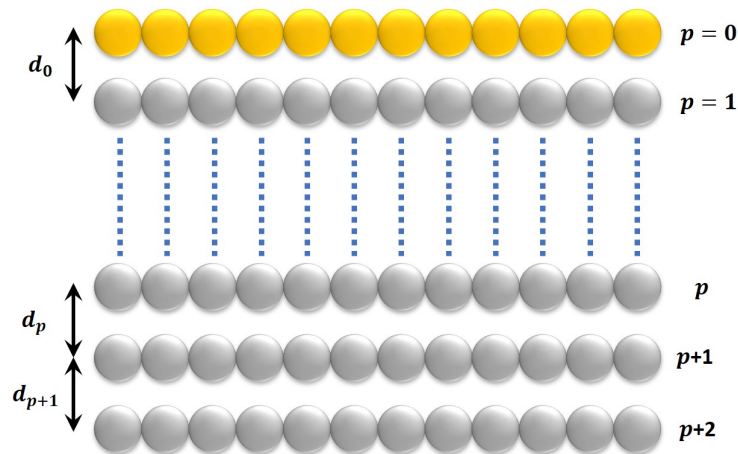


Figure : 3.3 – distance inter-couches entre les différents plans d'atomes du substrat (110). Le plan $p=0$ correspond à la surface.

Généralement, la relaxation induit une nette contraction entre la première couche (la surface) et la couche suivante (deuxième couche). Cette contraction devient faible pour les couches plus profondes [9][10].

3.3 Relaxation des surfaces et des adatoms

La surface (110) est la face à faible indice la plus ouverte. Cette maille primitive rectangulaire présente une géométrie anisotrope (deux directions inégales : l'une est étroite et l'autre est ouverte). Ceci engendre la présence des canaux de diffusion qui peuvent favoriser la diffusion unidimensionnelle (in-chanel). Lors de la déposition d'un adatome sur un substrat, il est relié avec ces quatre premiers proches voisins par quatre liaisons. Au cours de sa diffusion à travers les sites d'adsorption fournis par ces proches voisins, l'adatome doit rompre deux liaisons sur quatre. Par conséquent, une étude de la force, c-à-d, l'énergie de liaison entre l'adatome et ses proches voisins sera très intéressante.

3.3.1 Relaxation multicouche

Les surfaces de Pt (110) et d'Au (110) se reconstruisent spontanément dans une structure 'rangée manquante'. Cette reconstruction de la surface est accompagnée de fortes distorsions (relaxations multicouches) dans la structure atomique [9][10]. En effet, parmi les caractéristiques intrigantes des surfaces reconstruites (1×2), c'est que la reconstruction est toujours suivie par une forte distorsion non seulement de la première et la deuxième couche, mais elle peut s'étendre sur plusieurs couches du substrat à savoir relaxation multicouche. Le tableau 3.1 résume les résultats de la relaxation pour différentes géométries ((1×1) , (1×2)) de Pt (110), Au (110), Cu (110) et Ag (110). Nos résultats numériques sont comparés à certains résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. Nous signalons que le signe (-) indique une réduction de la position verticale des atomes de la surfaces après relaxation.

Tableau 3.1 – *Relaxation multicouche de surfaces reconstruites et non reconstruites de Pt (110) et Au (110). La distance entre les couches est mesurée en pourcentage (%) (voir Fig.3.3 pour la définition des grandeurs caractéristiques pour la relaxation multicouche).*

Surface	Structure	Δd_{12} (%)	Δd_{23}	Δd_{34}	Δd_{45}
Pt (110)	(1×1)	-17.20(-12.0 ^a , -8.0 ^a)	+2.5	-0.7	+0.4
	(1×2)	-16.6(-16.5 ^a , -16.3 ^a)	-4.0	-4.6	+0.6
Au (110)	(1×1)	-15.50(-15.20 ^d , -14.30 ^e , -12.60 ^a)	+2.11	-1.3	+0.5
	(1×2)	-14.70(-15.25 ^f , -17.50 ^a)	-0.63	-0.5	+0.3
Cu (110)	(1×1)	-5.1	-0.82	-0.5	+0.27
	(1×2)	-4.92	-0.77	+0.42	+0.24
Ag (110)	(1×1)	-5.8	-3.63	-1.2	+0.23
	(1×2)	-5.27	+1.63	-1.04	+0.43

^a[11], ^b[12], ^c[13], ^d[14], ^e[15], ^f[16]

D'après les résultats présentés dans le tableau 3.1, nous constatons que le comportement de contraction entre la première et la deuxième couche est observé dans toutes les configurations pour Au (110), Pt (110), Cu (110) et Ag (110). En effet, les atomes de la couche

supérieure se déplacent de façon rectiligne vers le bas suivant l'axe z . La relaxation de la couche supérieure pour le substrat de Pt (110) est de l'ordre de -17.2% pour la géométrie (1×1) et d'ordre -16.6% pour (1×2) . Ces quantités sont raisonnablement comparables avec d'autres valeurs expérimentales ou théoriques existant dans la littérature [11, 13]. Dans le cas d'Au (110), la valeur Δd_{12} après la relaxation correspond à -15.50% pour (1×1) et -14.70% pour (1×2) . Ces valeurs sont encore en parfait accord avec les résultats trouvés auparavant par des méthodes théoriques et expérimentales [11, 16].

Cependant, la relaxation de la couche supérieure d'un substrat de cuivre Cu (110) est de l'ordre de -5.1% pour (1×1) et -4.92% pour (1×2) . Dans le cas d'Ag (110), la valeur Δd_{12} après la relaxation correspond à -5.8% pour (1×1) et -5.27% pour (1×2) . Cette quantité est raisonnablement comparable avec d'autres valeurs expérimentales ou théoriques existant dans la littérature [17].

Une comparaison directe entre les valeurs de relaxation trouvées pour Pt (110), Au (110), Cu (110) et Ag (110) montrent que la relaxation dans le cas du platine est beaucoup plus importante que dans le cas d'or, ainsi que cette relaxation pour le cuivre et l'argent reste très faible, ce qui indique que le substrat de platine tend à devenir plus compact que le substrat d'or, de cuivre et d'argent.

D'autre part, pour les géométries (1×1) de Pt (110) et Au (110), les calculs montrent que la relaxation des premières couches (Δd_{12} , Δd_{23} , Δd_{34} et Δd_{45}) se fait par une alternance entre les comportements de contraction et d'expansion. Nous remarquons aussi que la contraction des trois premières couches Δd_{23} et Δd_{34} est observée pour la surface reconstruite (1×2) , mais avec une faible distorsion dans la structure atomique comparée à la distance inter-couche Δd_{12} . De plus, les résultats révèlent une dilatation dans la distance inter-couche Δd_{34} et Δd_{45} pour toutes les géométries ce qui montre une contraction de la distance inter-couche Δd_{45} . Ceci montre que la relaxation se fait principalement par un déplacement des couches de façon rectiligne vers le bas suivant l'axe z jusqu'à la couche correspondant à l'ordre de reconstruction.

3.3.2 Relaxation du substrat avec adatome

Lorsqu'on dépose un adatome sur un substrat, les atomes les plus proches voisins de la surface sentent la présence de l'adatome beaucoup plus que les autres, ce qui peut induire à la formation des liaisons avec ces atomes voisins. Le nombre de ces liaisons dépend de la nature des sites d'adsorption existant sur la surface. Pour la surface non reconstruite (110), il existe deux sites d'adsorption : point selle (appelé en anglais Bridge site (B)) et le site correspondant à la position d'équilibre stable (appelé en anglais Hollow site (H)). Le point selle est défini comme étant le point correspondant au maximum d'énergie le long du chemin d'énergie minimale. Sa localisation n'est pas toujours triviale et plusieurs tentatives sont parfois nécessaires. Tandis que dans les surfaces reconstruites, on trouve d'autres sites d'adsorption sur la

microfacette (111) : hcp et fcc. Pour une bonne compréhension du comportement de l'adatome, nous examinons la relaxation des adatoms d'Au, de Pt, Cu et Ag pour les différentes géométries, ainsi que l'influence de ces adatoms sur les atomes de surface qui l'entourent et la variation de la longueur de liaison adatome-proches voisins.

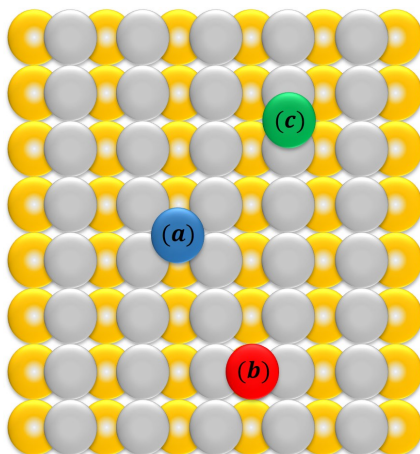


Figure : 3.4 – Vue d'en haut de la surface (110) de la structure cfc avec un adatome adsorbé dans différents types de sites : (a) creux, (b) point selle le long des rangées denses et (c) point selle le long de la chaîne perpendiculaire aux rangées denses.

3.3.2.1 Relaxation de l'adatome

La relaxation de l'adatome est accompagnée par une réaction des proches voisins formant le site d'adsorption. Les phénomènes interfaciaux est l'influence de l'adsorbant sur les atomes de surface qui l'entourent, elles sont très utile pour comprendre et caractériser le comportement de l'adatome lors de sa diffusion surfacique, et par conséquent déduire les différents phénomènes susceptibles d'avoir lieu ainsi que l'évolution de morphologie des couches minces déposées.

a – Systèmes homogènes

Dans la suite de cette partie nous focalisons l'étude sur les systèmes homogènes (Pt/Pt, Au/Au, Pt/Au et Au/Pt) où les adatoms sont déposés dans les sites d'adsorptions appelés Hollow (H) existant sur les différentes configurations de la surface (110) $((1 \times 1), (1 \times 2), \dots)$. Pour cette étude, on s'intéresse uniquement au déplacement vertical de l'adatome (relaxation suivant z). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.2

Lorsqu'un adatome est déposé sur la surface, sa relaxation dépend de sa nature et son environnement. Dans de cas de Cu/Cu(110), considéré homogène, le taux de la contraction par rapport à la distance non relaxé est d'environ de $-10,83\%$; avec le signe (-) indiquant une réduction de la position verticale. Cet effet traduit un rapprochement de l'adatome Cu

Tableau 3.2 – *Relaxation des adatoms dans différentes géométries pour les systèmes homogènes.*

	Structure	Pt/Pt	Au/Au	Cu/Cu	Ag/Ag
Relaxation de l'adatome $d(en\%)$	(1×1)	-28.6	-18.22	-10.83	-11.5
	(1×2)	-29.0	-20.57	-6.22	-9.1

du substrat Cu(110).

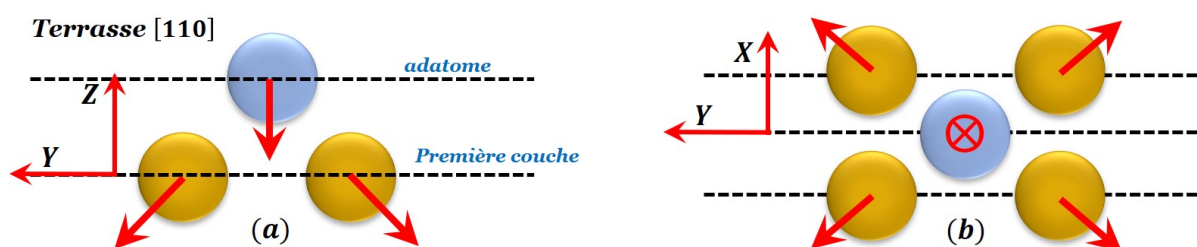


Figure : 3.5 – *Relaxation de l'adatome et des atomes proches voisins de la première couche du système Cu/Cu (110) : (a) vue du côté, (b) vue du haut.*

A partir du tableau 3.2, on peut voir qu'un rapprochement entre l'adatome et le substrat est révélé pour tous les systèmes homogènes (Pt/Pt, Au/Au, Cu/Cu, Ag/Ag). Les adatoms ont pratiquement la même tendance montrant une variation verticale avec différents taux de relaxation. Pour le système Pt/Pt (110), cette relaxation atteint une valeur de -28.4% pour (1×1) et -29.0% pour (1×2) .

Les autres systèmes présentent le même comportement, où le taux de relaxation augmente avec l'ordre de reconstruction. Il découle de cette étude que la relaxation est plus importante pour les systèmes Pt/Pt et Au/Au que pour les autres systèmes Cu/Cu et Ag/Ag. Ceci est dû essentiellement à la différence des interactions entre adatome-substrat et à la différence des tailles des atomes.

a – Systèmes hétérogènes

Dans ce paragraphe, nous nous sommes intéressées à la relaxation de l'adatome sur une surface (110) pour les systèmes hétérogènes. Pour cette étude, nous avons déposé l'adatome sur la terrasse supérieure d'une surface parfaite et relaxée. Ici, on s'intéresse à l'étude de la position de l'adatome des quatre métaux (Pt, Au, Cu, Ag) pour la surface (110). Le tableau ?? résume les résultats obtenus par notre simulation.

D'après les résultats obtenus dans le tableau 3.3 : on constate que la différence entre la nature de substrat et la nature de l'adatome a un effet remarquable pour tous les systèmes hétérogènes. Les adatoms ont pratiquement la même tendance montrant une variation verticale avec différents taux de relaxation. Pour le système Pt/Cu (110), cette relaxation atteint

Tableau 3.3 – *Relaxation des adatoms dans différentes géométries pour les systèmes hétérogènes, d(%) Taux de Relaxation .*

$d(\%)$	Structure	Pt/Au	Pt/Cu	Pt/Ag	Au/Pt	Au/Cu	Au/Ag
	(1×1)	-29.11	-32.5	-30.6	-14.8	-19.65	-29.11
	(1×2)	-29.75	-33.7	-29.84	-15.5	-20.43	-29.75
	Structure	Cu/Pt	Cu/Au	Cu/Ag	Ag/Pt	Ag/Au	Ag/Cu
	(1×1)	-13.4	-17.64	-16.13	-12.54	-21.3	+10.54
	(1×2)	-15.72	-18.25	-16.95	-13.8	-25.2	-14.45

une valeur de -33.5% pour (1×1) , -33.7% pour (1×2) . Les autres systèmes présentent le même comportement où le taux de relaxation augmente avec l'ordre de reconstruction. Aussi, cette étude montre que la relaxation est plus importante pour les systèmes Pt/Cu, Pt/Au et Pt/Ag que pour les autres systèmes. D'après les résultats obtenus on peut conclure qu'en plus de l'effet des interactions entre adatome-substrat on a l'effet des tailles des atomes d'or, platine, cuivre et argent ($r_{Pt}/r_{Au} = 0.96$; $r_{Pt}/r_{Cu} = 0.81$).

Dans le cas des systèmes hétérogènes tels que Ag/Cu(110) et Au/Cu(110), on observe qu'après relaxation, la longueur de liaison entre l'adatome d'argent et ses premiers proches voisins sur la surface de cuivre (110) est de l'ordre de $2.83\text{\AA}$ mais avant la relaxation cette longueur était de l'ordre $2.56\text{\AA}$ avec un taux de relaxation de $+10.54\%$ pour (1×1) et -14.45% pour (1×2) . Dans le cas de l'or sur le même substrat de cuivre (110), avant de relaxer le système la longueur de liaison était de l'ordre de $2.38\text{\AA}$. Cependant, après la relaxation cette longueur atteint une valeur de l'ordre $2.53\text{\AA}$ avec un taux de relaxation d'environ -19.65% pour (1×1) et -20.43% pour (1×2) .

En effet, pour les systèmes Ag/Cu (110) et Au/Cu (110), les proches voisins de la surface s'éloignent les uns par rapport aux autres. Ce comportement est dû à la grande taille de l'adatome adsorbé (Ag et Au) par rapport à celle des adatoms qui constituent le substrat Cu (110).

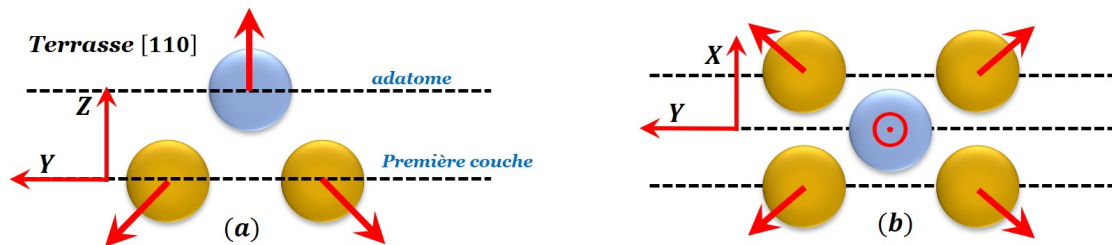


Figure : 3.6 – *Relaxation de l'adatome et des atomes des proches voisins de la première couche des systèmes (Ag; Au)/Cu (110) : (a) vue du coté, (b) vue du haut.*

Ces résultats montrent forcément l'existence de l'effet de la taille (tailles des atomes d'or, platine, cuivre et argent ($r_{Pt}/r_{Au} = 0.96$; $r_{Pt}/r_{Cu} = 0.81$) au côté de l'effet des interactions entre adatome-substrat dans le phénomène de la relaxation. En effet, le taux de la relaxation est dépendent de la nature adsorbant-substrat et la taille des adatoms adsorbés.

3.3.2.2 Réponse des proches voisins à la présence de l'adatom

Afin de bien illustrer la relaxation de l'adatom, nous analysons la réaction des premiers proches voisins en présence de l'adatom après la relaxation pour les différents systèmes et géométries.

Tableau 3.4 – : Représentation de la relaxation des atomes qui entourent l'adatom pour différentes géométries. Les flèches représentent les directions de la relaxation des proches voisins..

Structure	Pt/Au	Pt/Cu	Pt/Ag	Au/Pt
(1 × 1)				
(1 × 2)				

Le tableau 3.4 résume le comportement du déplacement des atomes qui entourent l'adatom après la relaxation. Il est clair que les proches voisins ressentent la présence de l'adatom sur la surface beaucoup plus que les autres atomes de la surface. Pour la surface non reconstruite (1 × 1), on observe un rapprochement des atomes proches voisins de l'adatom, ce qui peut rétrécir la taille du site d'adsorption. En revanche, dans le cas de surface reconstruite (1 × 2), les quatre atomes se relaxent en s'éloignant de l'adatom, ce qui peut offrir un site d'adsorption plus large afin de mieux accueillir l'adatom. Cependant, on voit bien du tableau 3.4 que les atomes proches voisins se relaxent différemment sur les surfaces reconstruites, en raison de la différence entre les géométries (1 × 1) et (1 × 2). D'après cette analyse du comportement des proches voisins en présence de l'adatom, nous remarquons que pour les systèmes homogènes Pt/Pt et Au/Au et hétérogènes Pt/Au et Au/Pt, la relaxation des quatre proches voisins conduit en général à un site d'adsorption plus large sauf pour la surface non reconstruite (1 × 1) des systèmes homogènes.

3.3.2.3 Variation de la longueur de liaison

Les résultats trouvés précédemment permettent de dire que la relaxation des adatoms ainsi que celle des proches voisins provoquent une variation de la longueur de la liaison adatome-proches voisins. Nous allons essayer de voir de près cette influence en calculant la longueur de chaque liaison après la relaxation. Nous considérons toujours les géométries (1 × 1), (1 × 2). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 – *Variation de la longueur de liaison entre l'adatome et ses premiers proches voisins.*

	Structure	Pt/Pt	Au/Au	Au/Pt	Pt/Au
Longueur de liaison (en Å)	(1 × 1)	2.59	2.67	2.66	2.59
	(1 × 2)	2.62	2.70	2.67	2.61

Nous signalons que la longueur de liaison avant la relaxation a été fixée à 2.77 Å. D'après les résultats du tableau 3.5, une réduction de la longueur de liaison est observée après la relaxation pour toutes les géométries. Pour le système Pt/Pt (1 × 1), la longueur de liaison entre l'adatome et ses voisins est de 2.59 Å, tandis que pour l'autre géométrie (1 × 2), la longueur de liaison entre l'adatome et ses voisins est de 2.62 Å. Pour le système Au/Au, cette longueur de liaison après la relaxation atteint la valeur 2.67 Å pour (1 × 1) et 2.7 Å pour (1 × 2). On constate que la longueur de liaison entre l'adatome et ses voisins pour la surface parfait (1 × 1) reste relativement faible devant celle de la surface reconstruite (1 × 2).

3.4 Adatome sur des surfaces à marches

3.4.1 Relaxation des surfaces métalliques à marches

En général, les surfaces métalliques ne sont pas parfaitement plates, mais elles présentent plusieurs types d'imperfections telles que les impuretés et les défauts (coins, marches, crans, etc). En effet, les marches sont naturellement créées au cours de la croissance sur les surfaces de bas indices. L'étude du comportement des mouvements d'adatoms au voisinage des marches joue un rôle important dans la détermination du mode de croissance, rugosité de la surface, catalyse et épitaxie des couches minces [18, 23].

Dans cette section nous focalisons notre attention sur l'étude de la relaxation du substrat dans le cas des surfaces à marches monoatomiques suivant l'orientations (110). Pour chaque système considéré, nous nous sommes intéressées à la relaxation des atomes appartenant aux couches externes. La géométrie optimisée de nos systèmes (Pt, Ag, Cu et Au) montre qu'après la relaxation des distances interatomiques (entre la première et la deuxième couche) caractérisant la marche pour les substrats de Cu(110), Ag(110), Pt(110) et Au(110), nous avons trouvé que la valeur de Δd_{12} est égale à -7.99% pour Cu, -5.55% pour Ag, -13.52% pour Au et -17.73% pour Pt.

En effet, d'après l'analyse des positions relaxées des atomes de nos surfaces, nous avons remarqué que tous les atomes de la surface supérieure ont pratiquement la même position verticale sauf pour les atomes de l'arête de la marche. Ces atomes sont situés dans des positions verticales un peu plus basses par rapport aux atomes de terrasse supérieure. Ceci peut s'expliquer par le manque de coordination de ces atomes. Alors, pour compenser ce manque de coordination, les atomes constituant la marche ont tendance à raccourcir les distances qui les séparent et pénètrent dans le substrat.

3.4.2 Relaxation de l'adatome et réponse des proches voisins

Dans ce paragraphe, nous nous sommes intéressées à la relaxation de l'adatome sur une surface à marches monoatomiques. Pour cette étude, nous avons déposé l'adatome sur la terrasse supérieure tout près de la marche (voir Fig. 3.6). Après la relaxation, nous avons remarqué que les premiers proches voisins de l'adatome se relaxent différemment des autres atomes de la surface. Ceci peut influencer les longueurs des liaisons adatome-proches voisins (Tab. 3.6). Ici, on s'intéresse à l'étude des quatre systèmes pour le type de surface (110). Pour tous les systèmes de cette surface, les atomes les plus proches voisins de l'adatome (que ce soit dans le creux ou au point selle) se relaxent en se déplaçant loin de l'adatome et essaient d'étendre la taille du site d'adsorption afin de piéger l'adatome. Ce comportement a déjà été observé dans le cas de la surface plate sans défauts (voir Fig. 3.6).

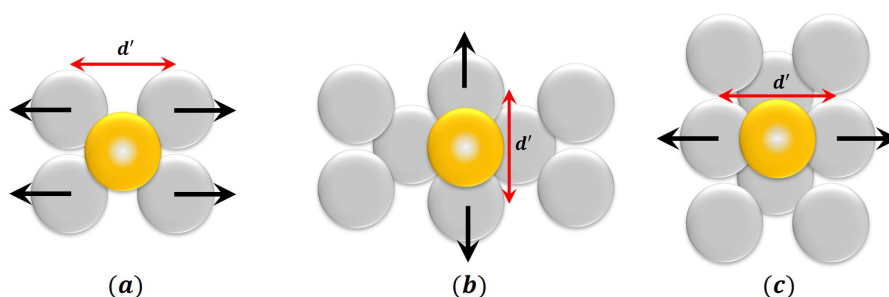


Figure : 3.7 – Illustration schématique de la relaxation des premiers proches voisins de l'adatome dans la surface (110). Les flèches indiquent les directions de la relaxation des proches voisins lorsque l'adatome est présent. : (a) dans le creux (hollow), (b) au point selle (bridge) au long du canal ($//$), (c) au point selle (bridge) à travers le canal ($\perp$)

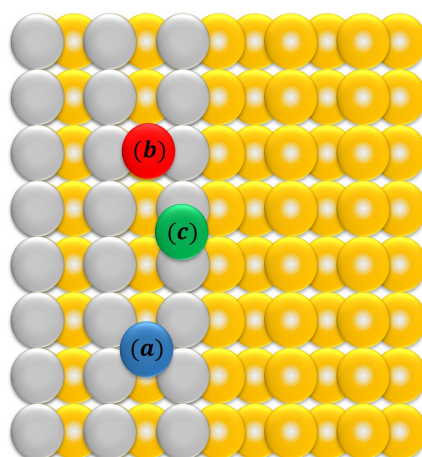


Figure : 3.8 – Représentation en perspective de la structure géométrique de la surface (110) à marche avec l'adatome placé dans la terrasse supérieure au voisinage de la marche : (a) dans le creux; (b) au point selle le long du canal ($//$) et (c) au point selle à travers le canal ($\perp$)

En outre, nos résultats concernant les longueurs des liaisons entre l'adatome et ses premiers proches voisins pour la surface (110) sont récapitulés dans le tableau 3.6. En général, pour tous les systèmes, les longueurs des liaisons sont plus importantes quand l'adatome est placé au creux (hollow) qu'au point selle (bridge). La plus grande longueur de liaison est trouvée pour le système Pt/Cu (110). Tandis que, pour les autres systèmes, nous avons constaté qu'ils ont une longueur de liaison du même ordre de grandeur.

Tableau 3.6 – Les longueurs des liaisons d_{nn} entre l'adatome et ses premiers proches voisins après la relaxation dans le creux (hollow) et au point selle (bridge) le long du canal (//) et à travers le canal ($\perp$) pour la surface à marche (110). Toutes les valeurs sont en Å.

Système	Surface (110)		
	Creux	Point selle (//)	Point selle ($\perp$)
Au/Ag	2,63	2,52	2,5
Ag/Au	2,44	2,1	2,24
Pt/Cu	4,05	3,7	3,88
Cu/Pt	2,9	3,2	3,1

Pareillement, la présence de l'adatome sur la surface (110) (soit dans le creux ou bien au point selle le long du canal (//) et à travers le canal ($\perp$)) a beaucoup d'influence sur le comportement de la relaxation des atomes de la surface qui l'entourent (les premiers proches voisins). Cet effet est bien illustré dans la figure 3.7 pour les quatre systèmes hétérogènes considérés où les adatoms sont déposés dans les creux. D'après cette figure, nous avons constaté que le comportement de relaxation de ces premiers proches voisins diffère de celui de la surface (110). En effet, pour les systèmes Ag/Au(110) et Cu/Pt(110), les premiers proches voisins de la surface d'Au se rapprochent les uns des autres afin de rétrécir la taille du site d'adsorption. Par contre, pour le système Au/Ag(110), les deux atomes de la marche s'éloignent les uns par rapport aux autres vers l'extérieur de la marche suivis par les deux autres atomes voisins. D'après nos résultats, il se trouve que la marche a un effet important sur la tendance de la relaxation des premiers proches voisins au creux. Cette constatation nous a permis de conclure que la réaction des proches voisins en présence de l'adatome affecte considérablement la distance adatome-proches voisins (longueur de liaison). Aussi, nous avons constaté que la présence de l'adatome induit une réduction dans les longueurs de liaisons par rapport à celle dans un cristal massif. En effet, la longueur de liaison d_{nn} entre l'adatome (creux) et son voisin se réduit à 2.44 Å pour le système Ag/Au(110) et à 2.63 Å pour le système Au/Ag(110). Tandis que, elle diminue jusqu'à 2.90 Å pour Cu/Pt(110) et à 4.05 Å pour Au/Cu(110). D'autre part, cette réduction est beaucoup plus importante dans le cas du creux que dans le cas du point selle le long du canal (//) et à travers le canal ($\perp$)) (voir Tab. 3.6). Ce comportement a été observé plus haut pour la surface (100). Cependant, si on compare la longueur de liaison du système Cu/Pt(110) avec celle du système Au/Ag(110) et du système Cu/Pt(110) avec celle du système Ag/Au(110), on trouve que la petite longueur de liaison est enregistrée toujours dans le cas du système d'adatome d'Au.

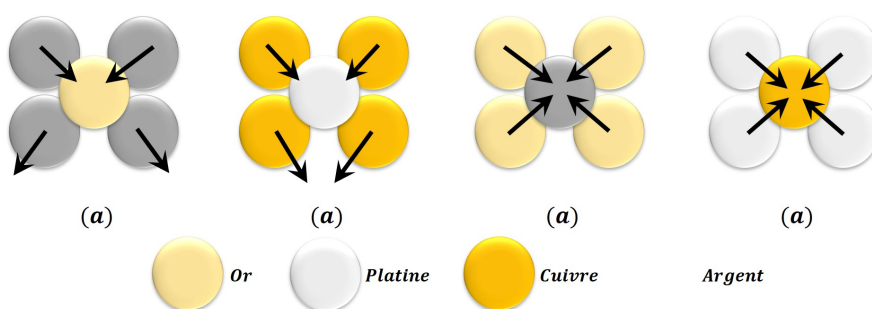


Figure : 3.9 – *Vue d'en haut de la représentation schématique de la relaxation des proches voisins de l'adatome dans le creux de la surface (110) au voisinage de la marche.*

3.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons essayé d'analyser les phénomènes de relaxations, d'adsorptions sur les quatre surfaces de Pt (110), Au (110), Cu (110) et Ag (110) à l'aide de simulation par la méthode statique moléculaire (à 0 K). L'interaction interatomique est modélisée par le potentiel de l'atome entourée moyennant le potentiel d'interaction EAM. Nous avons considéré quatre systèmes homogènes : Pt/Pt et Au/Au, et neuf systèmes hétérogènes : Au/Pt, Cu/Pt, Ag/Pt, Pt/Au, Cu/Au, Ag/Au, Pt/Cu, Au/Cu, Ag/Cu, Pt /Ag, Au /Ag et Cu/Ag. Le dépôt des adatoms d'Au, de Pt, de Cu et de Ag sur des surfaces non reconstruite (1×1) et reconstruites (1×2) a mis en évidence l'effet de la géométrie sur les phénomènes de diffusion et d'adsorption. Il découle de cette étude qu'il y a une contraction entre la première et la deuxième couche dans toutes les configurations ((1×1) , (1×2)) d'Au (110) de Pt (110) de Cu (110) et de Ag (110). La réduction dans le cas d'une surface de Pt est plus importante que dans les autres cas ce qui indique que le substrat de platine tend à devenir plus compact qu'un autre substrat.

Références

- [1] Z. Zhang and M. G. Lagally, “**Atomistic Processes in the Early Stages of Thin-Film Growth**”. (*Science*, vol. 276, no. 5311, pp. 377–383, 1997), [https://doi : 10.1126/science.276.5311.377](https://doi.org/10.1126/science.276.5311.377).
- [2] J. A. Venables, “**Nucleation growth and pattern formation in heteroepitaxy**”. (*Phys. A Stat. Mech. its Appl.*, vol. 239, no. 1–3, pp. 35–46, 1997.)[https://doi : 10.1016/S0378-4371\(97\)00020-4](https://doi.org/10.1016/S0378-4371(97)00020-4).
- [3] K. Sbiaai, Y. Boughaleb, M. Mazroui, and A. Kara, “**Dynamics of Cu monomer, dimer and trimer on Ag (110) (1 × 2) missing-row reconstructed surface**”. (*Surf. Interface Anal.*, vol. 45, no. 11, pp. 1702–1708, 2013), [https://doi : 10.1002/sia.5310](https://doi.org/10.1002/sia.5310).
- [4] K. Sbiaai, “**Etude de la croissance des couches minces par des méthodes numériques : Méthodes Dynamique Moléculaire et Monte Carlo cinétique**”. These Dr. U.C.D A El Jadida, 2013.
- [5] C. Mottet, G. Trégia, and B. Legrand, “**Structures of a Ag monolayer deposited on Cu(111), Cu(100), and Cu(110) substrates : An extended tight-binding quenched-molecular-dynamics study**”. (*Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 24, pp. 16018–16030, 1992), [https://doi : 10.1103/PhysRevB.46.16018](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.16018).
- [6] F. Montalenti and R. Ferrando, “**Jumps and concerted moves in Cu, Ag, and Au(110) adatom self-diffusion**”. (*Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 59, no. 8, pp. 5881–5891, 1999), [https://doi : 10.1103/PhysRevB.59.5881](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.5881).
- [7] E. Bauer and H. Poppa, “**Recent Advances in Epitaxy**”. (*Thin Solid Films*, vol. 12, no. 1, pp. 167–185, 1972), [https://doi : 10.1016/0040-6090\(72\)90412-9](https://doi.org/10.1016/0040-6090(72)90412-9).
- [8] C. Mottet, R. Ferrando, F. Hontinfinde, and A. C. Levi, “**Simulation of the submonolayer homoepitaxial clusters growth on Ag(110)**”. (*Eur. Phys. J. D*, vol. 9, no. 1–4, pp. 561–564, 1999), [https://doi : 10.1007/s100530050500](https://doi.org/10.1007/s100530050500).
- [9] W. Moritz and D. Wolf, “**Multilayer distortion in the reconstructed (110) surface of Au**”. (*Surf. Sci. Lett. MULTILAYER*, vol. 163, pp. 655–665, 1985), [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(85\)90840-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)90840-4)
- [10] M. Copel and T. Gustafsson, “**Structure of Au(110) Determined with Medium-Energy-Ion Scattering**”. (*Phys. Rev. Lett.*, vol. 57, no. 6, pp. 723–729, 1986.), <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.57.723>
- [11] A. Nduwimana, X. G. Gong, and X. Q. Wang, “**Relative stability of missing-row reconstructed (110) surfaces of noble metals**”. (*Appl. Surf. Sci.*, vol. 219, no. 1–2, pp. 129–135, 2003), [https://doi : 10.1016/S0169-4332\(03\)00598-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00598-1).

- [12] E. Vlieg, I. K. Robinson, and K. Kern, “**Relaxations in the missing-row structure of the (1×2) reconstructed surfaces of Au (110) and Pt (110)**”. (*Surf. Sci.*, vol. 233, no. 3, pp. 248–254, 1990), [https://doi : 10.1016/0039-6028\(90\)90636-M](https://doi.org/10.1016/0039-6028(90)90636-M)
- [13] . C. Sowa, M. A. Van Hove, and D. L. Adams, “**The missing-row model for the reconstructed Pt (110)- (1×2) surface : A leed intensity analysis showing multilayer distortions**”. (*Surf. Sci.*, vol. 199, no. 1–2, pp. 174–182, 1988), [https://doi : 10.1016/0039-6028\(88\)90406-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(88)90406-2).
- [14] P. Fenter and T. Gustafsson, “**Structural analysis of the Pt(110)- (1×2) surface using medium-energy ion scattering**”. (*Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 15, pp. 10197–10204, 1988), [https://doi : 10.1103/PhysRevB.38.10197](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.10197).
- [15] R. Z. Huang, X. L. Ma, and Y. M. Wang, “**Computational investigations of the monolayer heteroepitaxial growth of Au on Ni(110)**”. (*Surf. Sci.*, vol. 549, no. 3, pp. 227–236, 2004), [https://doi : 10.1016/j.susc.2003.11.023](https://doi.org/10.1016/j.susc.2003.11.023).
- [16] W. MORITZ and D. WOLF, “**Structure determination of the reconstructed Au (110) surface**”. (*Surf. Sci. Lett. Struct.*, vol. 88, pp. 29–34, 1979), [https://doi : 10.1016/0039-6028\(79\)90093-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(79)90093-1)
- [17] H. Yildirim and T. S. Rahman, “**Diffusion barriers for Ag and Cu adatoms on the terraces and step edges on Cu(100) and Ag(100) : An ab initio study**”. (*Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 80, no. 23, pp. 1–9, 2009), [https://doi : 10.1103/PhysRevB.80.235413](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.235413).
- [18] S. C. Wang and G. Ehrlich, “**Atom Condensation on Surface Clusters : Adsorption or Incorporation ?**”. (*Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, no. 16, pp. 2964–2967, 1995), [https://doi : 10.1103/PhysRevLett.75.2964](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.2964).
- [19] K. Wandelt, “**Properties and influence of surface defects**”. (*Surf. Sci.*, vol. 251–252, no. C, pp. 387–395, 1991), [https://doi : 10.1016/0039-6028\(91\)91021-O](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)91021-O).
- [20] K. Kyuno, A. Götzhäuser, and G. Ehrlich, “**Growth and the diffusion of platinum atoms and dimers on Pt(111)** ”. (*Surf. Sci.*, vol. 397, no. 1–3, pp. 191–196, 1998), [https://doi : 10.1016/S0039-6028\(97\)00732-2](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00732-2).
- [21] M. Bott, M. Hohage, M. Morgenstern, T. Michely, and G. Comsa, “**New Approach for Determination of Diffusion Parameters of Adatoms**”. (*Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, no. 8, pp. 1304–1307, 1996), [https://doi : 10.1103/PhysRevLett.76.1304](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.1304).
- [22] R. Stumpf and M. Scheffer, “**Theory of Self-Diffusion at and Growth of Al(111)**”. (*Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, no. 2, pp. 254–259, 1994), <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.254>
- [23] R. Stumpf and M. Scheffler, “**Ab initio calculations of energies and self-diffusion on flat and stepped surfaces of Al and their implications on crystal growth**”. (*Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 53, no. 8, pp. 4958–4973, 1996), [https://doi : 10.1103/PhysRevB.53.4958](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.4958)

Chapitre 4

Étude énergétique des adatoms, dimères et tétramères sur des surfaces métalliques canalisées

Pour bien comprendre la croissance épitaxiale d'une monocouche il est nécessaire de décrire par quel mécanisme les adatoms se déplacent sur la surface et leurs énergies associées (énergie d'activation, énergie de liaison, énergie de formation...). Pour cette finalité nous avons commencé l'étude par des éléments élémentaires tels que l'adatom, le dimère et le tétramère avec différentes formes et situations d'attachement/détachement.

Sommaire

4.1	Introduction	95
4.2	Diffusion sur une surface métallique et étude énergétique	95
4.2.1	Liaison atomique	95
4.2.2	Energie d'adsorption	96
4.2.3	Energie de liaison	97
4.2.3.1	Pour un adatom	97
4.2.3.2	Energies d'un dimère	98
4.3	Etude statique d'énergie de formation des tétramères	100
4.3.1	Formes possibles d'un tétramères	100
4.3.2	Énergie de formation des ilots tétramères	101
4.4	Énergie d'activation	101
4.4.1	Systèmes homogènes	102
4.4.2	Systèmes hétérogènes	103
4.4.2.1	Adatom attaché/détaché à un tétramère	104
4.4.2.2	Dimère attaché/détaché d'un tétramère	106
4.5	Conclusion	107

4.1 Introduction

Dans le but d'inventer de nouveaux matériaux avec d'excellentes performances, on préfère réaliser des traitements de surface sur des matériaux bien connus. Ceci est bien entendu confronté à des problèmes d'adhésion (interaction adatome-substrat), de cohésion (interaction adatome-adatome) et des problèmes relatifs aux couches minces. D'où la nécessité de comprendre et maîtriser les processus atomiques qui se produisent lors de l'élaboration technologique des matériaux multicouches. Ceci prend une activité sur les mécanismes élémentaires intervenant dans la croissance cristalline. Chacun de ces processus est associé à des énergies caractéristiques utiles si l'on veut faire des études statistiques. Etant donné la réduction ou même l'absence de symétrie des systèmes considérés, on a le plus souvent recours à des méthodes approchées pour calculer ces énergies : théorie du milieu effectif, méthode des liaisons fortes, la méthode de l'atome entourée « Embedded Atom Method (EAM) ». Dans cette étude nous avons adopté la dernière méthode EAM pour calculer les différents potentiels et énergies de surface.

4.2 Diffusion sur une surface métallique et étude énergétique

Pour modéliser la diffusion surfacique, il est préférable de calculer les propriétés énergétiques des surfaces telles que : énergie de surface, énergie d'adsorption Pour que les atomes puissent diffuser[1], ils doivent avoir suffisamment d'énergie pour vaincre une barrière de potentiel ou énergie d'activation, cette dernière dépend du type des atomes et de la nature des surfaces. Lorsqu'un adatome (atome déposé) diffuse sur la surface, il est soumis à une variation périodique de potentiel à la surface[2]. L'amplitude de la variation périodique est appelée énergie de diffusion en surface (la hauteur maximale de vibration).

4.2.1 Liaison atomique

Le phénomène de diffusion et la croissance cristalline dépendent fortement du type du matériau déposé et du substrat choisi. Le modèle couche par couche, également appelé modèle Frank-van der Merwe (FM)[3] ; décrit la croissance des films minces en terme d'énergie de liaison. Cette croissance est dominée par l'agrandissement des îlots, qui résulte du fait que les adatoms déposés sont plus fortement liés entre eux qu'au substrat. Ce modèle de la croissance est appelé modèle de Volmer-Weber (VW)[4]. Le modèle de Stranski-Krastanov (SK)[5], est une version intermédiaire du modèle de croissance couche par couche et le modèle îlot, où la stratification apparaît en premier temps et la croissance en question prédominante à un stade ultérieur en raison de l'augmentation de l'énergie de liaison à mesure que l'épaisseur augmente.

Tout simplement l'énergie de liaison de l'îlot entier est la somme de toutes les énergies de liaison entre les particules individuelles qui le forment ajoutée à l'énergie de liaison entre ces particules et le substrat. Nous avons supposé le modèle de liaison de pair (adatom-adatom), dans lequel l'énergie de liaison de la taille du cluster(i) est donnée par $E_i = n_i \cdot E_n$, avec n_i est le nombre de liaisons latérales dans l'agrégat (cluster), et E_n est l'énergie de liaison entre une paire d'adatoms au cours de sa diffusion à travers les sites d'adsorption fournis par ces proches voisins, l'adatome doit rompre deux liaisons sur quatre.

Par conséquent, une étude de la force, c-à-d, l'énergie de liaison entre l'adatome et ses proches voisins sera très intéressante. Dans ce contexte, nous présentons au cours de cette partie une étude énergétique incluant successivement l'énergie de surface et l'énergie d'adsorption dans leur état le plus stable (0K).

4.2.2 Energie d'adsorption

La notion d'adsorption indique qu'il s'agit d'un phénomène qui se produit à la surface.

L'énergie d'adsorption E_{ads} est calculée par la formule suivante [4][6] :

$$E_{ads} = E_{tot}(0) - E_{tot}(n), \quad (4.1)$$

où $E_{tot}(0)$ est l'énergie du substrat sans l'adatome, et $E_{tot}(n)$ est l'énergie du substrat avec l'adatome.

Après l'adsorption d'adatoms sur la surface libre, les îlots de différentes tailles se forment. Ensuite, il est nécessaire de réaliser leur stabilité sous forme d'un groupe d'adatoms liés, en calculant l'énergie de liaison pour chaque forme. Alors que l'énergie de formation E_f est calculée via l'équation :

$$E_f = E_{tot}^* - E_{tot}(n) \quad (4.2)$$

où E_{tot}^* est l'énergie du système contenant le substrat avec des adatoms isolés (n adatoms d'îlots).

Dans cette partie nous allons déterminer l'énergie d'adsorption en surface (110) et l'énergie de liaison en utilisant le potentiel EAM. Cette surface est relaxée à 0 K pour les systèmes homogènes Ag/Ag, Cu/Cu, Au/Au, Pt/Pt et les systèmes hétérogènes Ag/Cu, Au/Cu, Au/Ag et Pt/Ag.

Dans le tableau 4.1 nous présentons les résultats concernant l'énergie d'adsorption pour les systèmes Ag/Ag, Cu/Cu, Au/Au, Ag/Cu et Au/Cu dans le cas d'une surface (110)[7]. D'après ces résultats nous observons que la plus grande énergie d'adsorption est trouvée pour le système Au/Ag (110), alors que la plus petite est pour Ag/Cu (110) dans les systèmes hétérogènes. En effet, les interactions électroniques Au-Cu sont plus fortes que les interactions Ag-Cu. Les travaux de Mottet et al. [3] montrent que l'énergie d'adsorption

Tableau 4.1 – *Différents valeurs des énergies d'adsorption de différents systèmes d'une surface (110)..*

Système	Ag/Ag	Cu/Cu	Au/Au	Pt/Pt	Ag/Cu	Au/Cu	Au/Ag	Pt/Ag
Energie d'adsorption E_{ads} (eV)	2.56	3.24	3.70	3,86	2.98	4.09	4,23	4,14

dépend de la géométrie de surface (symétrie), à titre d'exemple cette énergie coule dans les systèmes Ag/Cu(111), Au/Au(111), Ag/Cu(001) et Ag/Cu(110) respectivement 3.08 eV, 2.93 eV, 2.87 eV et 3.04 eV. Pour les systèmes homogènes la plus grande valeur d'énergie d'adsorption correspond à Pt/Pt(110) mais la plus petite valeur d'énergie d'adsorption est attribuée au système Ag/Ag(110). Ce comportement s'explique par le fait que l'interaction adatome-substrat est plus forte dans le cas du système Pt/Pt(110) que l'autre système Ag/Ag(110). Pour les systèmes binaires l'élément ayant l'énergie de surface la plus faible aura une tendance à remonter à la surface. Alors l'énergie d'adsorption dépend de la nature des adatoms déposés sur la surface des substrats. On note que, l'ensemble de ces résultats sont similaires à ceux dans la littérature [8], dans le cas du système Au/Au(110) la valeur de l'énergie d'adsorption vaut 3.65 eV (EAM-Foiles), 3.71 eV (EAM-Zhou) et 2.93 eV-2.95 eV (DFT) [8]. Pour le cas de Ag/Ag (100) cette énergie d'adsorption est 2.39 eV (EAM-Foiles), 2.19 eV (EAM-Zhou) et 2.37 eV - 2.77 eV (DFT)[8]. Concernant le système Ag/Au (110) l'énergie d'adsorption est de l'ordre de 2.99 eV (DFT), 2.91 eV (EAM-Foiles) et 2.78 eV (EAM-Zhou)[8]. Cette étude comparative met en évidence une différence remarquable entre les faces isotropes (111) et (100) et la plus anisotrope (110). Cependant, des superstructures très ouvertes sont stabilisées pour la surface (110) [3]. En d'autres termes, les interactions entre adsorbats de Ag sont attractives pour les orientations (111) et (100), comme il est généralement admis pour un système métal-métal, mais répulsives (au moins entre des rangées serrées adjacentes) pour la surface (110).

4.2.3 Energie de liaison

4.2.3.1 Pour un adatome

L'énergie de liaison pour un adatome est définie comme l'énergie d'adsorption divisée sur le nombre des liaisons constituées par cet adatome avec les proches voisins, ce qui nous donne :

$$E_l = \frac{E_{ads}}{4} \quad (4.3)$$

En tenant compte des énergies de liaisons rapportées dans le tableau 4.2, la liaison (Ag-Ag) a une énergie moyenne de l'ordre de 0.64 eV. Dans le cas du Cu/Cu (110), l'énergie de liaison pour le système (Cu-Cu) est de l'ordre de 0.81 eV. Dans le cas de (Au-Au), l'énergie de liaison est de l'ordre 0.92 eV et pour le cas de (Pt-Pt) de l'ordre 0.96 eV. L'énergie de liaison (Ag-Cu) est d'environ 0.74 eV, et pour le système (Au-Cu) qui vaut 1.02 eV. En comparant nos résultats avec d'autres travaux existant dans la littérature nous trouvons que ces énergies

de liaison présentent un bon accord avec celles des références [3][8].

Tableau 4.2 – 2 *Energie de liaison (E_l (eV)) d'adatom sur la surface (110) pour différents systèmes.*

Système	Ag/Ag	Cu/Cu	Au/Au	Pt/Pt	Ag/Cu	Au/Cu	Au/Ag	Pt/Ag
Energie de liaison E_l (eV)	0.64	0.81	0.92	0.96	0.74	1.02	1.05	1.03

Toutefois, dans les systèmes homogènes et hétérogènes, l'énergie des liaisons dépend de la nature du substrat et du type de l'adatom. Puisque la diffusion implique la rupture de la liaison entre les atomes adsorbés et du substrat, on peut déduire que la valeur de la barrière de potentiel est reliée à la force de ces liaisons. Autrement dit, il est compréhensible que la tendance des barrières corresponde à celle des énergies de liaison.

4.2.3.2 Energies d'un dimère

L'étude de la diffusion des dimères est tout aussi importante que la diffusion de l'adatom [9] [10]. Par contre, leur stabilité n'a pas été bien développée [10]. Pour cette raison, nous allons consacrer cette partie à l'étude de la stabilité des dimers de différentes natures sur la surface (110). Dans cette étude, nous avons limité notre calcul à quatre dimères de différentes natures : Au_2 , Ag_2 , Pt_2 et Cu_2 sur la surface (110).

La stabilité d'un dimère est mesurée par sa durée de vie, c'est à dire le temps que le dimer doit passer avant de perdre sa configuration (avant la dissociation d'un dimer en deux adatoms isolés).

Les simulations de la dynamique moléculaire sont utilisées à une température définie. Nous mentionnons que ces simulations de dynamique moléculaire sont très riches en événements physiques. D'après l'analyse détaillée des trajectoires, nous avons observé que les dimères diffusent selon plusieurs processus, mais les plus fréquents sont en général les mécanismes saut en bloc CJ (concerted-jumps) et la dissociation réassociation.

La figure 4.1 représente la durée de vie d'un dimère pour les systèmes Au_2 , Cu_2 , Pt_2 , Ag_2 sur une surface (110) à différentes températures, on constate que le dimère Ag_2 se dissocie en premier, puis Au_2 et à la fin Pt_2 qui résiste plus longtemps, ainsi que plus on augmente la température la durée pour que le dimère perde sa configuration par dissociation diminue à cause de l'agitation thermique.

On peut aussi étudier la stabilité de la configuration d'un dimer par le calcul d'énergie de liaison, c-à-d lorsque que cette énergie est grande le dimère est plus stable donc sa configuration dure longtemps.

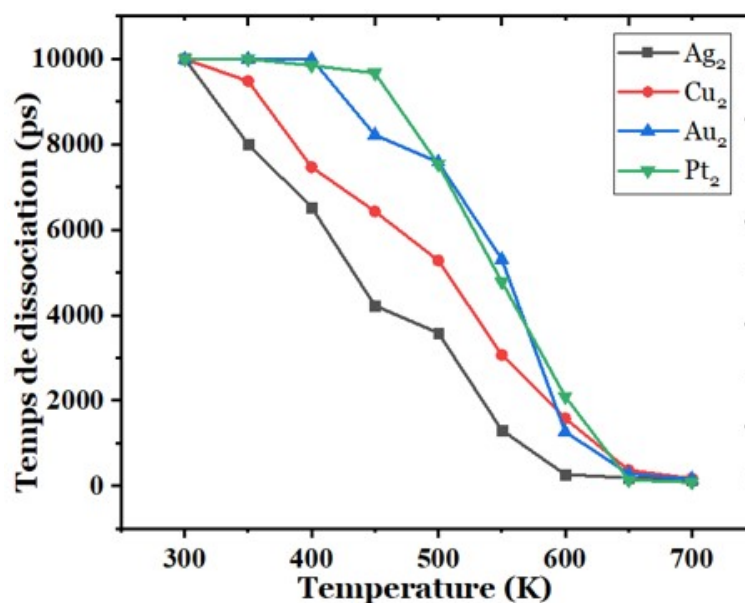


Figure : 4.1 – Profile de la variation de temps de dissociation d'un dimère sur une surface (110) en fonction de la température..

Il y a deux étapes nécessaires pour calculer cette énergie. Premièrement, on dépose deux adatoms suffisamment éloignés l'un de l'autre, puis on relaxe le système et on calcul son énergie totale. Deuxièmement, nous formons un dimère par la déposition des deux atomes côte à côte, et nous relaxons le système à nouveau et on déduit son énergie totale dans cette configuration. L'énergie de liaison entre les deux atomes du dimère est la différence entre les deux énergies totales avant et après la formation du dimère, comme il est expliqué sur la figure 4.2.

$$E_l = E_2 - E_1 \quad (4.4)$$

Les résultats obtenus concernant cette énergie de liaison sont regroupés dans le Tab.4.3.

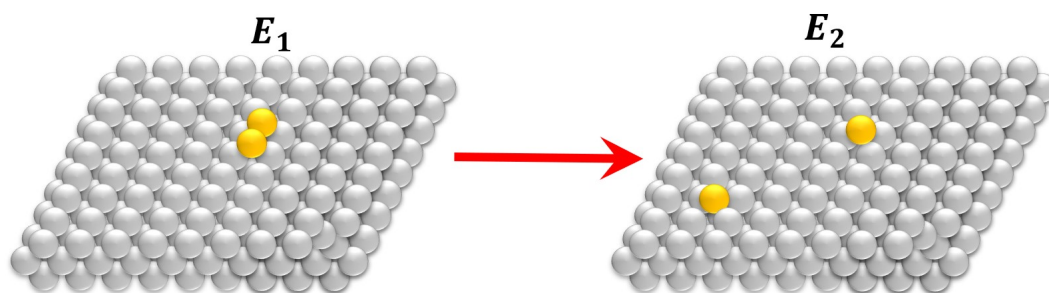


Figure : 4.2 – un dimère formée de E_1 et un dimer désintégrer E_2 .

Tableau 4.3 – *Energie de liaison des différents types de dimers sur une surface (110) de Au_2 , Cu_2 , Pt_2 , Ag_2 . toutes les énergies sont exprimées en eV.*

Type de dimer	Au_2	Ag_2	Pt_2	Cu_2
Énergie de liaison (eV)	0.27	0.19	0.28	0.23

D'après ces résultats on remarque que le dimer le moins stable parmi les quatre dimères de différents systèmes considérés dans ce travail est Ag_2 où son énergie de liaison est de 0.19 eV, après on a le dimer Cu_2 qui a une valeur de 0.23 eV, en fin arrivent les deux dimers Au_2 0.27 eV, et pour Pt_2 0.28 eV, par ces valeurs très proches entre elles.

4.3 Etude statique d'énergie de formation des tétramères

4.3.1 Formes possibles d'un tétramères

Dans cette partie, nous nous intéressons au calcul de l'énergie de formation pour les différentes formes possibles d'une îlot (tétramère) [11, 13], telles que 4S, 4N, 4T, 4L et 4I (Fig. 4.3) pour les deux systèmes $Pt_4/(Cu(110))$ et $Au_4/(Ag(110))$ dans le régime statique (0 K).

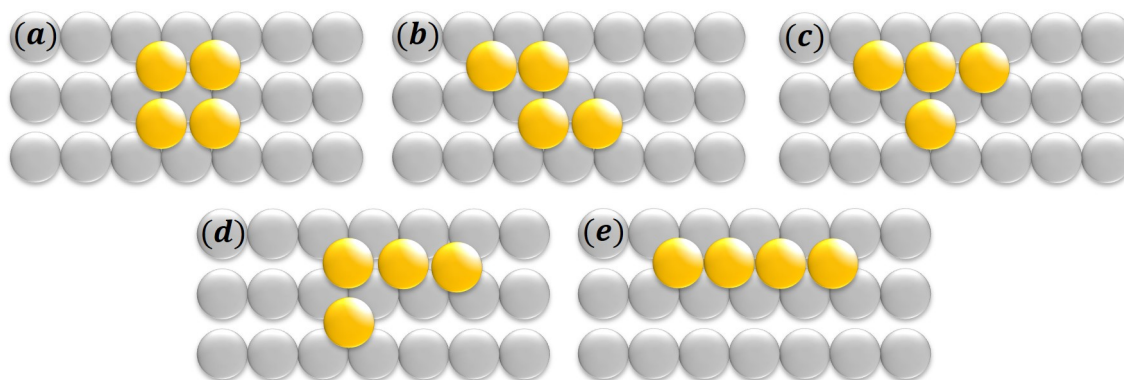


Figure : 4.3 – *Schéma montrant les différentes structures tétramères de $Pt_4/(Cu(110))$ et $Au_4/(Ag(110))$ sur des surfaces (110) : (a) une structure compacte de forme carrée : 4S (b) deux dimers en parallèle : 4N, (c) un atome supplémentaire attaché à l'atome central de la chaîne à trois atomes : 4T, (d) un atome supplémentaire attaché à l'atome final de la chaîne à trois atomes : 4L, (e) une chaîne linéaire orientée dans la direction [110] : 4I.*

4.3.2 Énergie de formation des ilots tétramères

Dans cette étude, nous allons considérer seulement les deux systèmes $Pt_4/(Cu(110))$ et $Au_4/(Ag(110))$. Une étude énergétique typique a été effectuée sur le tétramère dont les formes sont représentées dans la figure 4.3.

Tableau 4.4 – *Tableau récapitulatif des énergies de formation d'îles (tétramère) pour les deux systèmes $Pt_4/Cu(110)$ et $Au_4/Ag(110)$ en (eV).*

formation energy (eV)	S	N	T	L	l
$Pt_4/Cu(110)$	1.09	0.9	0.95	0.94	1.28
$Au_4/Ag(110)$	0.63	0.62	0.64	0.59	0.86

D'après les résultats obtenus pour les deux systèmes $Pt_4/(Cu(110))$ et $Au_4/(Ag(110))$ (Tab. 4.4), nous constatons que la forme linéaire 4l a une valeur énergétique plus élevée (1.278 - 0.86 eV), alors que la forme 4S a les valeurs (1.09 - 0.63 eV), après les formes 4N, 4T et 4L avec des valeurs plus faibles.

4.4 Énergie d'activation

Toutes les particules (atomes, molécules. . .) possèdent un minimum d'énergie où le système est à l'équilibre en trouvant sa stabilité. Cette stabilité influence le transport de masse sur la surface des solides (ou diffusion en surface). Le transport de masse représente une étape clé dans de nombreux processus, tels que l'adsorption et la désorption, la catalyse hétérogène et la croissance des cristaux, . . . etc.[14][15]. Parmi les paramètres les plus importants de la diffusion surfacique on trouve l'énergie d'activation E_a . Cette énergie est la barrière du potentiel que l'adatome doit franchir pour passer d'un site d'adsorption à un d'autre site voisin. Il y a plusieurs méthodes empiriques et semi-empiriques dans la littérature pour calculer cette énergie associée à un tel processus de diffusion sur une surface cristalline. Deux méthodes sont largement utilisées dans ce contexte, pour déterminer ce type d'énergie, la méthode NEB (Nudged Elastic Band) [16] qui décrit le passage d'un état initial à un état final par l'intermédiaire d'une succession d'images du système qui sont autorisé à relaxer sous contraintes, et la méthode de glissement (drag method) [6] où l'adatome peut se relaxer dans toutes les directions sauf celles de son mouvement. Cette manœuvre réduit le nombre de Degré De Liberté (D.D.L) à 3N-1 pour un système fermé de N atomes.

Dans nos simulations, ces énergies sont calculées en utilisant la deuxième méthode «drag». Le principe de cette méthode a été décrit précédemment.

Dans l'approche de cette méthode, l'énergie d'activation d'un adatome E_a est déterminée par la formule notée comme suit :

$$E_a = E_{max} - E_{min}, \quad (4.5)$$

avec, E_{max} et E_{min} sont respectivement l'énergie totale du système avec l'adatom au point selle et au point minimum, respectivement. La figure 4.4 présente le profil de l'énergie lors de diffusion d'un adatom d'un site à un autre site voisin par un saut.

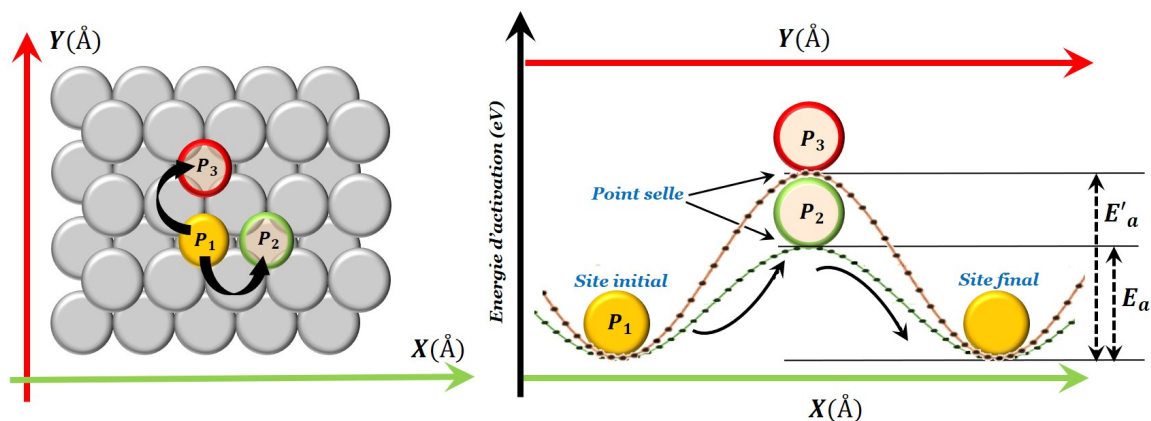


Figure : 4.4 – *Profil de l'énergie lors de diffusion d'un adatom d'un site à un autre site voisin par un saut, avec E_a le long du canal et E'_a à travers le canal*

Dans la figure 4.4 nous avons rapporté le profil de l'énergie d'activation pour les systèmes X(Ag, Cu, Au, Pt) sur un substrat de Y(Ag, Cu, Au, Pt)(110). Les énergies d'activation sont calculées à 0 K avec la méthode de « drag ». Ces courbes ne concernent que la diffusion via des sauts simples d'un site d'adsorption P_1 à un site proche voisin au long du canal P_2 ou à travers le canal P_3 . Les valeurs de la barrière de l'énergie d'activation pour les différents systèmes seront calculées dans la partie suivante.

4.4.1 Systèmes homogènes

Dans notre travail, nous avons utilisé la méthode de glissement pour calculer le profil énergétique d'un adatom de systèmes homogènes, et des systèmes hétérogènes en surface (110).

Dans le tableau ci-dessous nous présentons les énergies d'activation statiques du processus de saut simple calculées par la méthode de glissement pour les systèmes homogènes (Cu / Cu, Ag / Ag, Pt / Pt et Au / Au). ^a[17], ^b[18]

D'après les résultats du tableau 4.5 nous avons remarqué que le phénomène de diffusion dépend de l'environnement adatom-substrat comme la géométrie, l'énergie d'activation ; ce dernier facteur permet de renseigner sur le comportement de différents mécanismes lors de la diffusion d'adatoms en terrasse. D'après ces résultats obtenus (Tab.4.5)[17], il est noté que l'énergie d'activation du système Ag / Ag est plus importante que celle d'Au/Au, Pt/Pt et de Cu/Cu à la surface (110). Cette différence de potentiel est associée à la forte interaction de pair d'Ag-Ag par rapport à celles de Au-Au, Pt-Pt et Cu-Cu [13].

Tableau 4.5 – Énergies d'activation des adatoms pour les systèmes homogènes.

Systèmes	Énergies d'activation E_a			
	E_a (eV) In-channel(1)		E_a (eV) Cross-channel(2)	
	Notre travail(EAM)	literature	Notre travail(EAM)	literature
Ag/Ag	0.31	0.3 ^(a) 0.28 ^(b)	0.44	0.42 ^(a) 0.81 ^(b)
Au/Au	0.25	0.32 ^(a) 0.28 ^(b)	0.41	0.4 ^(a) 0.69 ^(b)
Pt/Pt	0.24	0.25 ^(a) 0.25 ^(b)	0.32	0, 3 ^(a)
Cu/Cu	0.22	0, 23 ^(a) 0, 26 ^(b)	0.42	0.43 ^(a)

4.4.2 Systèmes hétérogènes

Dans cette section nous allons étudier la diffusion des adatoms de cuivre, d'or, de platine et d'argent, sur des surfaces (110) de cuivre, d'or, de platine et d'argent : Cu,Au,Pt/Ag(110), Cu, Ag, Pt/Au(110), Cu, Ag, Au/Pt(110) et Ag, Au, Pt/Cu(110).

Nous avons également calculé les énergies d'activation de ces systèmes hétérogènes, qui sont les barrières de diffusion statiques pour les différents systèmes. Les différentes barrières ont été calculées pour la surface (110) en adoptant le potentiel EAM (Embedded Atom).

Tableau 4.6 – tableau récapitulatif des énergies d'activation des systèmes au maximum du point selle.

Systèmes	Énergie d'activation E_a (eV)		Systèmes	Énergie d'activation E_a (eV)	
	Notre travail (EAM)	literature		Notre travail(EAM)	literature
Ag/Au	0.27	0.27 ^(a)	Au/Cu	0.197	0.2 ^(a)
Au/Ag	0.249	0.25 ^(a)	Ag/Cu	0.235	0.23 ^(a)
Pt/Ag	0.328	—	Ag/Pt	0.264	—
Cu/Pt	0.286	—	Pt/Cu	0.232	—

^a[19]

Dans Tab.4.6 pour les systèmes hétérogènes, nous constatons que l'énergie d'activation du système Pt / Cu est faible par rapport aux autres systèmes Cu / Pt, Ag / Au et Au / Ag en surface (110). Ce comportement peut être justifié par le haut accord de maille [17] ou le paramètre de maille et comparable. Par contre les autres systèmes représentent un désaccord de maille important (l'ordre de 0.25 eV).

Nous observons qu'une augmentation de l'énergie de liaison est enregistrée à l'exception du système Pt/Ag, où l'énergie de liaison est la plus importante de l'ordre de 0.32 eV. Cette augmentation signifie que l'adatome devient plus lié avec les atomes du substrat, et par consé-

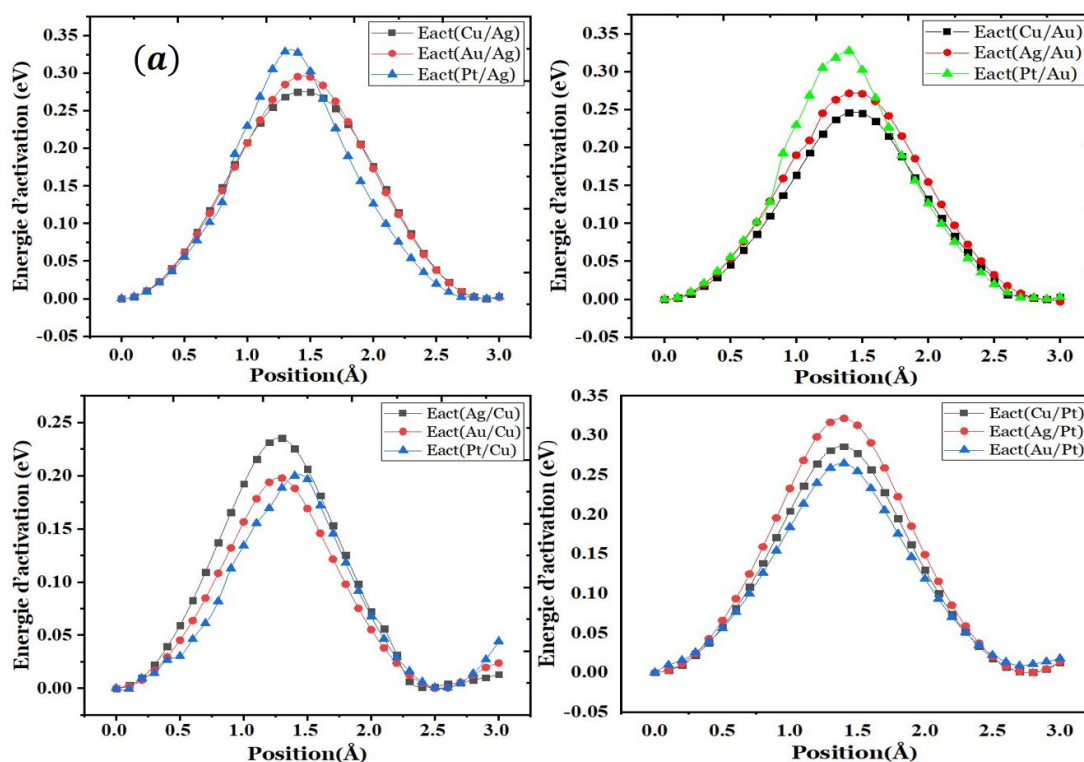


Figure : 4.5 – Profil de l'énergie pour des systèmes à différentes tailles. Les énergies sont calculées à 0 K avec la méthode de « drag ». Ces courbes ne concernent que la diffusion via des sauts simples (d'un site d'adsorption à un site proche voisin au long du canal) pour les systèmes Cu/Cu, Ag/Ag, Pt/Pt et Au/Au sur une surface (110).

quent sa mobilité va être plus difficile. Par contre dans le cas des autres systèmes, l'énergie de liaisons est de même ordre 0.2 eV. Les résultats obtenus donnent un bon accord avec les données expérimentales disponibles [19].

4.4.2.1 Adatome attaché/détaché à un tétramère

Le phénomène de diffusion des ilots est dû essentiellement au mécanisme détachement/attachement. Dans cette partie nous allons calculer les énergies d'activation de certains mécanismes possibles (fortement probable) lors de la diffusion d'un adatome attaché à un ilot pour les deux systèmes Pt/Cu(110) et Au/Ag(110). La figure 4.6 résume certains mécanismes possibles lors de la diffusion d'un adatome (1) attaché à des ilots de différentes formes tétramères sur la terrasse (110).

Les deux processus (a) et (b) représentent la diffusion par simple saut et échange respectivement d'un adatome attaché à une géométrie 4L (îlot contenant 4 adatoms formant la lettre L), (c) et (d) définissent la diffusion par simple saut selon un canal à l'autre respectivement de la géométrie 4N (îlot contient 4 adatoms formant la lettre N), (f) et (e) définissent la diffusion par simple saut dans le canal de géométrie 4T (îlot contenant 4 adatoms formant

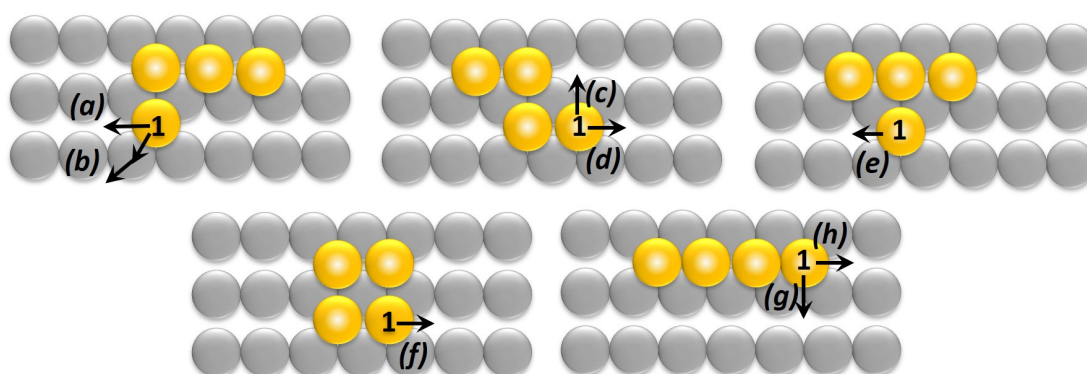


Figure : 4.6 – Représentation des processus de barrières de diffusion pour l'adatom via plusieurs mécanismes en surface (110) : (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) et (h) représentent certains processus de diffusion possibles. (1) représente un adatome diffusant.

la lettre T) et 4S (îlot contenant 4 adatoms formant le lettre S) respectivement, (g) et (h) définissent la diffusion par simple saut dans le canal et à travers le canal respectivement de la géométrie 4l. le tableau 4.7 regroupe les différentes valeurs des énergies d'activation de ces processus.

Tableau 4.7 – Énergies d'activation statiques des mécanismes de saut et d'échange pour l'adatome d'or et de platine sur les surfaces plates de Ag (110) et Cu (110) respectivement.

Processus	Énergie d'activation E_a (eV)			
	Pt/Cu(110)		Au/Ag(110)	
	Notre travail(EAM)	literature	Notre travail(EAM)	literature
1(a)	0.25	—	0.28	0.27 ^(a)
1(b)	0.16	—	0.18	—
1(c)	0.31	—	0.34	—
1(d)	0.23	—	0.31	—
1(e)	0.22	—	0.27	—
1(f)	0.25	—	0.3	—
1(g)	0.56	—	0.61	—
1(h)	0.52	—	0.54	0.55 ^(a)

^a[19]

Nous constatons d'après les résultats de calcul présenté dans le tableau 4.7 que les valeurs des énergies de barrières pour les mécanismes (c), (g) et (h) sont très importantes à cause de leurs liaisons aux autres adatoms de l'îlots plus leurs déplacement à travers le canal qui est très coûteux énergétiquement, par contre les autres mécanismes ayant de faibles valeurs grâce à la facilité de déplacement au long du canal .

4.4.2.2 Dimère attaché/détaché d'un tétramère

Au cours de cette étude, nous allons calculer les énergies d'activation de certains mécanismes possibles (fortement probable) lors de la diffusion d'un dimère (2) attaché à un ilot sur la surface (110). Ces processus sont schématisés dans la figure ci-dessous.

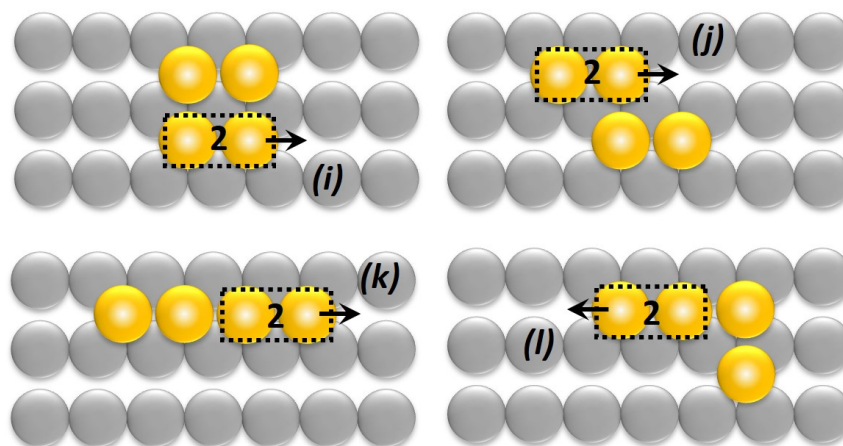


Figure : 4.7 – Processus de diffusion pour le dimère via plusieurs mécanismes en surface (110) : (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) et (i) représentent certains processus de diffusion possibles. (1) et (2) représentent respectivement la diffusion d'un dimère.

Tableau 4.8 – Énergies d'activation statiques des mécanismes de saut en bloc pour le dimère d'or Au_2 et de platine Pt_2 sur les surfaces plates Ag (110) et Cu (110) respectivement.

Processus	Énergies d'activation E_a (eV)			
	$Pt_2/Cu(110)$		$Au_2/Ag(110)$	
	Notre travail(EAM)	littérature	Notre travail(EAM)	littérature
2(i)	0.28	—	0.32	0.31 ^(a)
2(j)	0.28	—	0.34	—
2(k)	0.53	—	0.6	—
2(l)	0.48	—	0.51	—

^a[19]

Le tableau 4.8 résume les valeurs de la barrière d'énergie permettant à un dimère de se déplacer en bloc, on constate que le dimère isolé au long du canal (i) et (j) a une énergie d'activation assez faible comparée à celle du dimère attaché au long du canal (k) et (l). Afin d'examiner la fiabilité de nos calculs, nous avons comparé nos résultats avec ceux existant dans la littérature pour différents systèmes homogènes et hétérogènes, et nous avons constaté que nos valeurs sont en bon accord avec les résultats de la littérature (voir tableaux 4.7 et 4.8) [17, 19]. Dans le cas de l'activation d'un dimère attaché d' Au_2 sur Ag (110) (1×1), l'énergie suffisante pour effectuer le mécanisme (i) est de l'ordre de 0.32 eV. Tandis que cette

énergie atteint 0.34 eV, 0.6 eV et 0.51 eV pour les mécanismes (j), (k), (l) respectivement. L'énergie d'activation d'un dimère attacher de Pt_2 sur Cu (110) (1×1) est de l'ordre de 0.28 eV pour le mécanisme (i). Tandis que cette énergie devient 0.28 eV, 0.53 eV et 0.48 eV pour les mécanismes respectivement (j), (k), (l). Ceci montre que les dimères de $Au_2/Ag(110)$ (1×1) est plus stable que le dimère de $Pt_2/Cu(110)$ (1×1). Ce résultat est dû à la forte interaction entre Au-Au et aussi entre l'or et le substrat d'argent (Au-Ag). D'autre part dans le cas d' Au_2 sur Au (110) [7], l'énergie de liaison est plus importante (0.28 eV) que dans le cas de l'adsorption sur Pt (110), indiquant que ce dimère est plus stable sur Au (110) que sur Pt (110). Cependant, une légère augmentation de l'énergie de liaison est observée lorsqu'on considère l'adsorption sur des géométries reconstruites. Ceci indique que ces dimères deviennent plus stables dans le cas de l'adsorption sur des surfaces reconstruites. En revanche, lorsque l'ordre de reconstruction augmente, l'énergie reste pratiquement stable pour tous les dimères considérés.

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, Nous nous sommes intéressés au comportement de diffusion de l'adatome sur des substrats métalliques taillés selon la surface (110) en utilisant la méthode de simulation de dynamique moléculaire en particulier la méthode de l'atome entouré. Pour cela, nous avons calculé les différentes énergies de migration à 0 K de différents processus de diffusion par la méthode de drag afin d'extraire le mécanisme de diffusion le plus favorable dans chaque système sur la terrasse avec un adatome et un dimère soit isolé ou attaché à un îlot.

Dans la même optique, nous avons étendu notre étude à des simulations à haute température pour les systèmes Ag/Au(110) et Au/Ag(110). Une telle surface offre des sites d'adsorption plus stables et une géométrie anisotrope qui, à première vue, favorisent la diffusion unidimensionnelle. Dans cette étude, nous avons constaté que la contribution des sauts simples et multiples est plus fréquente dans le système Ag/Au(110) que dans le système Au/Ag(110). De plus, concernant la contribution du mécanisme d'échange, elle est observée beaucoup plus importante dans le système Au/Ag (110) que dans le système Ag/Au(110).

Références

- [1] K. Sbiaai, Y. Boughaleb, M. Mazroui, and A. Kara, “**Dynamics of Cu monomer, dimer and trimer on Ag (110) (1×2) missing-row reconstructed surface**”. (*Surf. Interface Anal.*, vol. 45, no. 11, pp. 1702–1708, 2013), [https://doi : 10.1002/sia.5310](https://doi.org/10.1002/sia.5310).
- [2] K. Sbiaai, “**Etude de la croissance des couches minces par des méthodes numérique : Méthodes Dynamique Moléculaire et Monte Carlo cinétique**”. (*These Dr. U.C.D A El Jadida*, 2013.)
- [3] C. Mottet and G. Trégia, “**Structures of a Ag monolayer deposited on Cu(111),Cu(100), and Cu(110) substrates : An extended tight-binding quenched-molecular-dynamics study**”. (*Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 24, pp. 16018–16030, 1992), [https://doi : 10.1103/PhysRevB.46.16018](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.16018).
- [4] J. A. Venables and G. D. T. Spiller, “**Numerical study of hetero-adsorption and diffusion on (100) and (110) surfaces of Cu, Ag and Au**”. (*Surf. Mobilities Solid Mater*, vol. 36, no. 10, pp. 341–404, 1983), [https://doi : 10.1016/j.susc.2014.12.009](https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.12.009).
- [5] E. Bauer and H. Poppa, “**Recent advances in epitaxy**”. (*Thin Solid Films*, vol. 12, no. 1, pp. 167–185, 1972), [https://doi : 10.1016/0040-6090\(72\)90412-9](https://doi.org/10.1016/0040-6090(72)90412-9).
- [6] F. Montalenti and R. Ferrando, “**Jumps and concerted moves in Cu, Ag, and Au(110) adatom self-diffusion**”. (*Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 59, no. 8, pp. 5881–5891, 1999), [https://doi : 10.1103/PhysRevB.59.5881](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.5881).
- [7] E. El koraychy, K. Sbiaai, M. Mazroui, R. Ferrando, and Y. Boughaleb, “**Heterodiffusion of Ag adatoms on imperfect Au(110) surfaces**”. (*Chem. Phys. Lett.*, vol. 669, pp. 150–155, 2017), [https://doi : 10.1016/j.cplett.2016.12.031](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.12.031).
- [8] M. Bon, N. Ahmad, R. Erni, and D. Passerone, “**Reliability of two embedded atom models for the description of Ag@Au nanoalloys**”. (*J. Chem. Phys.*, vol. 151, no. 6, 2019), [https://doi : 10.1063/1.5107495](https://doi.org/10.1063/1.5107495).
- [9] F. Montalenti and R. Ferrando, “**Dimers diffusion on (110) (1×2) metal surfaces**”. (*Surf. Sci.*, vol. 432, no. 1–2, pp. 27–36, 1999), [https://doi : 10.1016/s0039-6028\(99\)00496-3](https://doi.org/10.1016/s0039-6028(99)00496-3).
- [10] J. Matthiesen, J. Ø. Hansen, S. Wendt, E. Lira, R. Schaub, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, and B. Hammer, “**Formation and Diffusion of Water Dimers on Rutile $TiO_2(110)$** ”. (*Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, pp. 226101, 2009), <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226101>
- [11] G. L. Kellogg, “**Diffusion behavior of Pt adatoms and clusters on the Rh(100) surface**”. (*Appl. Surf. Sci.*, vol. 67, no. 1–4, pp. 134–141, 1993), [https://doi : 10.1016/0169-4332\(93\)90305-U](https://doi.org/10.1016/0169-4332(93)90305-U).

- [12] T. Y. Fu and T. T. Tsong, **“Structure and diffusion mechanism of Ir and Rh tetramers on Ir(001) surfaces”**. (*Surf. Sci.*, vol. 482–485, no. PART 2, pp. 1249–1254, 2001), [https://doi : 10.1016/S0039-6028\(01\)00906-2](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)00906-2).
- [13] F. Eddiai, M. Dardouri, A. Hassani, H. El Azrak, K. Sbiaai, and A. Hassnaoui, **“Structure Stability and Diffusion Mechanism of Au Tetramers on Ag (110) Surface”**. (*Sens. Lett.*, vol. 16, no. 5, pp. 386–390, 2018), [https://doi : 10.1166/sl.2018.3964](https://doi.org/10.1166/sl.2018.3964).
- [14] A. G. Naumovets and Y. S. Vedula, **“Surface diffusion of adsorbates”**. (*Surf. Sci. Rep.*, vol. 4, no. 7–8, pp. 365–434, 1985), [https://doi : 10.1016/0167-5729\(85\)90007-X](https://doi.org/10.1016/0167-5729(85)90007-X).
- [15] B. G. Briner, M. Doering, H. P. Rust, and A. M. Bradshaw, , **“Microscopic molecular diffusion enhanced by adsorbate interactions”**. (*Science* , vol. 278, no. 5336, pp. 257–260, 1997), [https://doi : 10.1126/science.278.5336.257](https://doi.org/10.1126/science.278.5336.257).
- [16] D. Sheppard, R. Terrell, and G. Henkelman, **“Optimization methods for finding minimum energy paths”**. (*J. Chem. Phys.*, vol. 128, no. 13, 2008), [https://doi : 10.1063/1.2841941](https://doi.org/10.1063/1.2841941).
- [17] C. L. Liu, J. M. Cohen, J. B. Adams, and A. F. Voter, **“EAM study of surface self-diffusion of single adatoms of fcc metals Ni, Cu, Al, Ag, Au, Pd, and Pt”**. (*Surf. Sci.*, vol. 253, no. 1–3, pp. 334–344, 1991), [https://doi : 10.1016/0039-6028\(91\)90604-Q](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90604-Q).
- [18] U. T. Ndongmouo and F. Hontinfinde, **“Diffusion and growth on fcc (110) metal surfaces : a computational study”**. (*Surf. Sci.*, vol. 571, no. 1–3, pp. 89–101, 2004), [https://doi : 10.1016/j.susc.2004.08.010](https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.08.010).
- [19] E. Elkoraychy, K. Sbiaai, M. Mazroui, Y. Boughaleb, and R. Ferrando, **“Numerical study of hetero-adsorption and diffusion on (100) and (110) surfaces of Cu, Ag and Au”**. (*Surf. Sci.*, vol. 635, no. 100, pp. 64–69, 2015), [https://doi : 10.1016/j.susc.2014.12.009](https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.12.009).

Chapitre 5

Étude des îlots tétramères des systèmes $Pt_4/Cu(110)$ & $Au_4/Ag(110)$

D'après l'étude du chapitre précédent, la diffusion des tétramères est riche en événements d'aspects physiques. Pour cette raison nous allons nous focaliser sur l'étude statique et dynamique des îlots tétramères pour les systèmes $Pt_4/Cu(110)$ et $Au_4/Ag(110)$ dans une gamme de température de 600K- 700K. L'enquête en question concerne la coalescence de deux îlots tétramères des systèmes ayant des formes (SS, TT et NN) déposées à différents sites d'espacement au long du canal et à travers le canal.

Sommaire

5.1	Introduction	111
5.2	Autodiffusion d'un adatome et d'un dimère sur la surface (110)	111
5.2.1	Autodiffusion d'un adatome isolé	112
5.2.2	Autodiffusion d'un adatome attaché à un tétramère	113
5.2.3	Autodiffusion d'un dimer isolé	114
5.2.4	Autodiffusion d'un dimère attaché	115
5.3	Étude dynamique de diffusion des tétramères	116
5.3.1	Résultats de la simulation	116
5.3.1.1	Système $Pt_4/Cu(110)$	117
5.3.1.2	Système $Au_4/Ag(110)$	119
5.3.2	Discussions des résultats	120
5.4	Étude du phénomène de coalescence de deux tétramères	122
5.4.1	Présentation du système	123
5.4.2	Résultats de la simulation	123
5.4.2.1	Étude statique	123
5.4.2.2	Étude dynamique	125
5.4.3	Étude statistique : durée de vie et temps de coalescence	128
5.5	Conclusion	132

5.1 Introduction

La diffusion des espèces élémentaires (monomère, dimère, trimère...) est un phénomène essentiel à étudier dans la croissance des couches minces. La compréhension de ce phénomène représente l'élément de base qui joue un rôle clé dans la conception et le développement de plusieurs instruments dans des applications technologiques telles que les convertisseurs catalytiques, les circuits intégrés, les capteurs, les dispositifs supraconducteurs et les nanotechnologies biomédicales [1, 3].

En raison de son intérêt dans des applications de la croissance des couches minces, l'étude de la diffusion en surface des adatoms et des clusters permet de prédire les processus et les modes suivis pendant la croissance cristalline. En effet, pour contrôler la croissance du film mince, il faut tout d'abord comprendre le comportement de certains éléments de base (la diffusion d'adatoms et de petits clusters) et avoir une idée sur des paramètres physiques tels que les énergies d'activation, d'adsorption et de formation. Dans cette optique, plusieurs études ont été réalisées sur les mécanismes de diffusion des monomères, des dimères et des tétramères [4, 7].

Acharya et al. [8] ont observé dans une étude numérique concernant les îlots Cu_n ($n = 3, \dots, 8$) sur Ni (111) pour la gamme de température de 100K à 600K, que la géométrie triangulaire occupant les sites fcc disponibles sur la surface (111) est la plus stable. Plusieurs expériences par microscopie ionique à effet de champ (FIM) étudiant les systèmes Ir/Ir(111), Pt/Pt (100) et Ir/Ir(100) montrent à basse température qu'il y a une concurrence entre la géométrie linéaire et la structure triangulaire. En effet, lorsque la température augmente la forme triangulaire est prédominante sur la surface de Ir(111) tandis que la géométrie linéaire est plus présente dans les systèmes Ir (100) et Pt (100) [9].

Pour mieux comprendre le comportement de diffusion dans les métaux, nous allons commencer l'étude de l'évolution dynamique des îlots tétramères sous différentes formes en se basant sur la détermination des énergies d'activation et de formation à l'état statique [10, 13]. Nous allons étudier l'évolution de la géométrie des îlots tétramères et leur coalescence par des simulations de dynamique moléculaire pour les deux systèmes $Pt_4/Cu(110)$ et $Au_4/Ag(110)$.

5.2 Autodiffusion d'un adatome et d'un dimère sur la surface (110)

Les adatoms activés sur une surface cristalline doivent transiter par des sites d'adsorption favorable. Un adatome initialement placé dans un site d'adsorption a la tendance de faire des oscillations thermiques sous l'effet de l'activation thermique. Ces excitations thermiques permettent la diffusion des adatoms sur la surface via certains mécanismes tels que le saut simple, le saut multiple et l'échange.

Afin de comprendre le secret du problème de la diffusion sur une surface donnée, il est nécessaire de décrire par quel mécanisme les adatoms et les dimères déposés se déplacent sur la surface. Le lien entre la géométrie de surface et sa diffusion n'est pas évident ; la surface (110) suggère une diffusion unidimensionnelle (1D) mais cela n'est pas toujours le cas, car la diffusion peut se produire selon un mécanisme d'échange (diffusion 2D).

5.2.1 Autodiffusion d'un adatome isolé

Dans cette partie nous allons étudier qualitativement la diffusion d'un adatome sur une surface (110) pour les deux systèmes Pt/Cu(110) et Au/Ag(110). D'après les résultats de nos simulations on constate que lorsqu'un adatome déposé sur un site d'adsorption (minimum d'énergie), il subit une autodiffusion sur la surface par une multiplicité de sauts simples au longs du canal dans une surface (110) à basses températures (< 450). Au fur et à mesure qu'on augmente la température, les mécanismes de saut simple et d'échange à travers le canal deviennent plus probables et nombreux.

Dans la littérature les études concernant les systèmes homogènes et hétérogènes de la diffusion des adatoms montrent une diversité de plusieurs mécanismes. A titre d'exemple, la simulation DM montre que la diffusion par le processus corrélé saut-échange est très favorable à température égale à 450 K dans le cas des systèmes Cu/Cu(110) et Ag/Ag(110) [14]. Le processus de long saut est fréquent dans les systèmes Ag/Cu(110), Ir/W(110), Na/Cu(001), Pd/W(211) et dans la surface reconstruite du système Pt/Pt(110) mais rarement dans le système Cu/Ag(110) [15, 17]. Concernant le système Ag/Ag(100) l'étude montre une préférence aux processus des sauts simples sur les échanges.

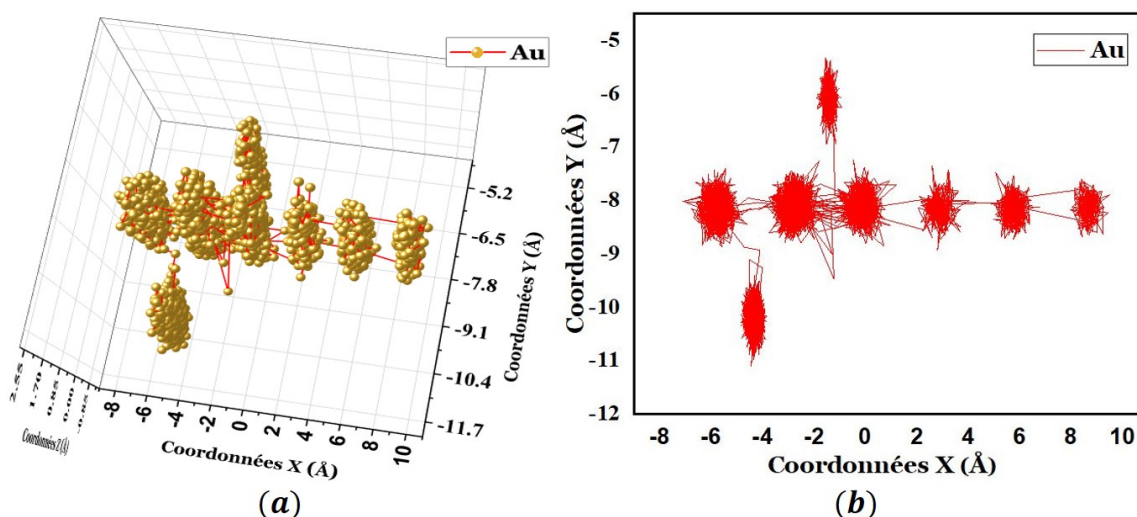


Figure : 5.1 – Trajectoire d'un adatome d'or isolé sur un substrat Ag(110) au cours d'une simulation (MD) à $T = 450$ K : (a) trajectoire 3D (XYZ) ; (b) trajectoire 2D (XY).

Dans la figure 5.1(a) nous représentons la trajectoire dans l'espace 3D d'un adatome d'or

sur un substrat Ag(110) au cours de la simulation (MD) pendant 10 ns à la température de 550 K. Les résultats obtenus montrent que l'adatome effectue un ensemble de mécanismes de diffusion ; cinq fois des sauts simples le long du canal et deux fois d'échanges avec des adatoms du substrat. La figure 5.1(b) représente la trajectoire dans un plan 2D (XY) ce qui montre que l'adatome dans les sites d'adsorption au long du canal vibre dans un périmètre très grand que celui d'échange car l'adatome est piégé dans le substrat.

La figure 5.2 montre la variation des coordonnées (X, Y, Z) d'un adatome isolé pour le même système Au/Ag(110) en fonction du temps pendant 10 ns à $T = 450$ K. Selon l'allure de $Z(t)$ on remarque que le mouvement de l'adatome suivant z subit deux changements ce qui explique que l'adatome effectue deux fois le mécanisme d'échange à l'instant $t_1 = 826$ ps et $t_2 = 6915$ ps. Pour l'allure $Y(t)$ l'adatome suit deux changements confondus avec ceux de $Z(t)$. Alors la variation du mouvement suivant Y explique que l'adatome a passé d'un canal à un autre via un double mécanisme d'échange. L'allure $X(t)$ montre qu'entre les deux instants t_1 et t_2 l'adatome effectue des multiples sauts simples. Au-delà de l'instant t_2 , l'adatome est piégé dans la surface après le processus d'échange. Ceci montre qu'au cours de la diffusion d'un adatome nous pouvons observer une panoplie de mécanismes le long de sa trajectoire.

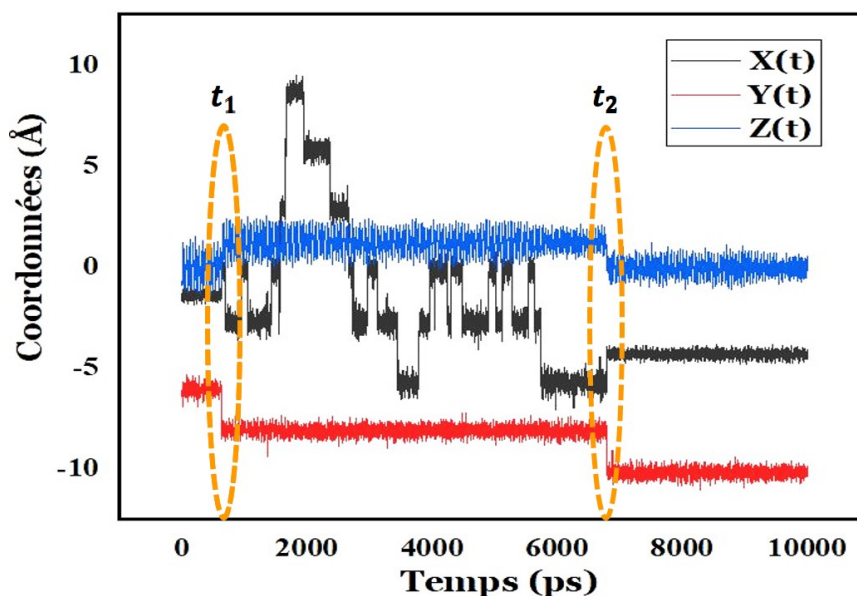


Figure : 5.2 – Représentation de la variation des coordonnées (X, Y, Z) d'un adatome d'or isolé sur un substrat Ag(110) en fonction du temps à $T = 450$ K.

5.2.2 Autodiffusion d'un adatome attaché à un tétramère

Comme déjà cité auparavant, la surface (110) est caractérisée par la présence de canaux ouverts favorisant la diffusion unidimensionnelle des adatoms. L'étude statistique du résultat de la simulation par dynamique moléculaire dans une gamme de températures comprises entre 300 et 700 K, montre que les mécanismes les plus fréquentés (sauts simples, échange...)

pour l'adatome isolé sont réduits en nombre par rapport à cet adatome attaché à un îlot, ces résultats sont dûs à l'effet des liaisons que forme l'adatome avec ses voisins dans le même îlot. En effet, il a été révélé que dans le déplacement de la chaîne sur un réseau rigide la barrière de diffusion croît linéairement en fonction du nombre d'adatomes et du nombre de liaisons formées [18].

La figure 5.3(a) représente la trajectoire dans l'espace 3D (XYZ) d'un adatome d'or attaché sur un substrat d'argent $Au_n/Ag(110)$ au cours d'une simulation (MD) pendant 30 ps à la température 500 K, on constate que l'adatome effectue un seul saut simple le long du canal et un échange avec le substrat. La figure 5.3(b) représente la trajectoire dans un plan 2D (XY) qui montre que l'adatome dans les sites d'adsorption dans le canal vibre dans un périmètre très grande que celui d'échange car l'adatome est piégé dans le substrat.

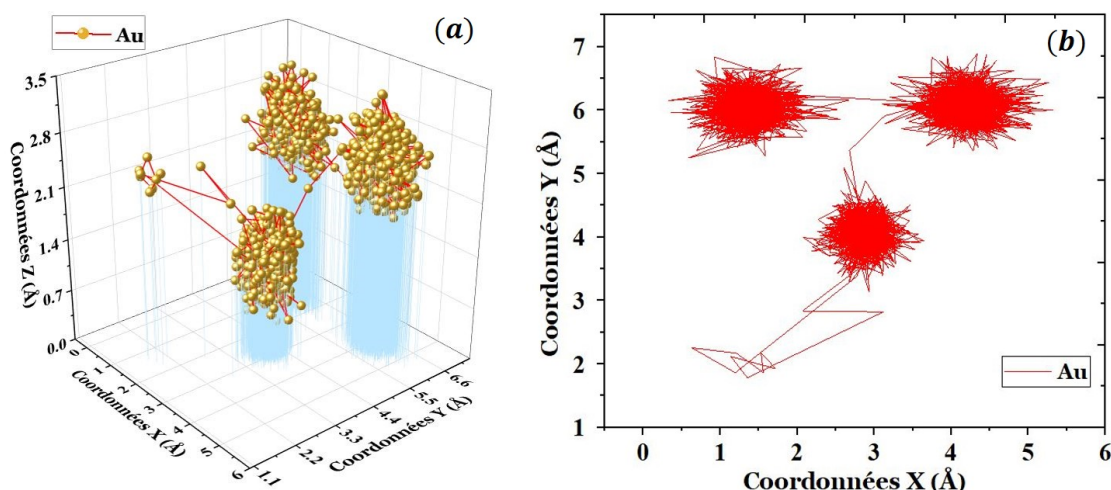


Figure : 5.3 – Trajectoire d'un adatome d'or attaché à un tétramère sur un substrat $Ag(110)$ au cours d'une simulation (MD) à $T = 500K$: (a) trajectoire 3D (XYZ) ; (b) trajectoire 2D (XY).

5.2.3 Autodiffusion d'un dimer isolé

Dans cette partie de ce chapitre, nous entamerons la diffusion d'un dimère sur une surface (110) pour les deux systèmes $Pt_2/Cu(110)$ [18] et Au_2/Ag [19], dans une gamme de température comprise entre 300 et 700K.

L'élément dimère représente la chaîne élémentaire parmi les clusters. D'après certaines études dans la littérature sur la diffusion de dimères, il est montré que le processus de dissociation/réassociation est plus favorable. Par exemple dans le cas de $Au_2/Au(110)$ (1×1) la dissociation/ réassociation est plus fréquente que le saut en bloc [12].

D'autres investigations concernant les systèmes dimères Au et Pt sur la surface (110) (1×2)

indiquent que la diffusion est faite via le mécanisme leap-frog. De plus, ce mécanisme est caractérisé par une barrière plus faible par rapport aux autres mécanismes ce qui justifie la dominance de ce processus à basses températures [20][21]. Une autre caractéristique de ces surfaces se manifeste par la présence des facettes (111) sur les bords de ces canaux. Ces facettes jouent un rôle très important dans la diffusion des chaînes linéaires déposées sur une surface.

Maintenant on étudie la dynamique du système $Au_2/Ag(110)$ durant 30ns à la température 600 K. Dans la figure 5.4(a) et (b) nous présentons la trajectoire dans l'espace 3D (XYZ) du dimère successivement en P_1 et P_2 . Les résultats réalisés montrent que le dimère (P_1, P_2) effectue 2 sauts simples en bloc le long du canal (concerted jump) passant par un état métastable intermédiaire. D'après le mouvement du dimère on remarque que les positions sont linéaires de sorte qu'il reste sur la terrasse du substrat (pas d'échange avec les adatoms du substrat).

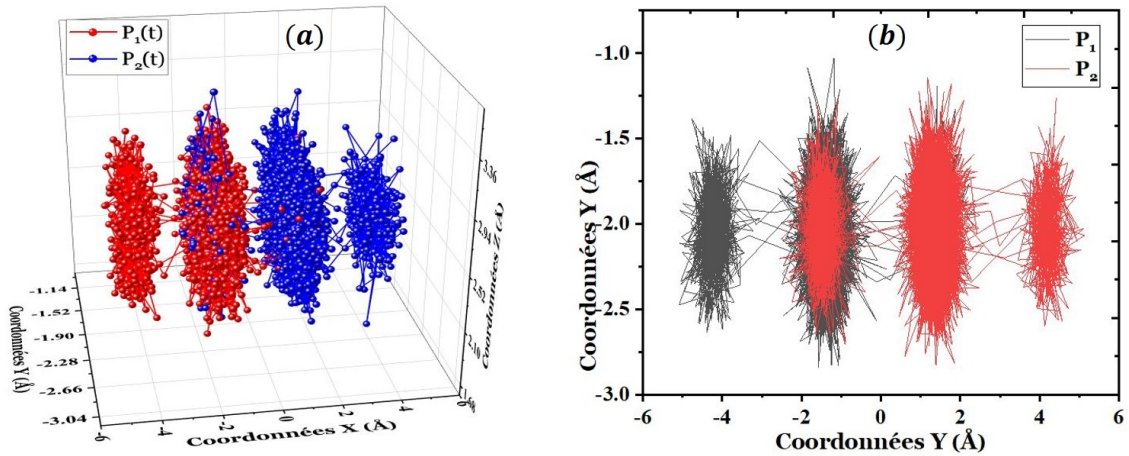


Figure : 5.4 – Trajectoire d'un dimère d'or isolé sur un substrat Ag (110) au cours d'une simulation (MD) à $T = 550$ K : (a) trajectoire 3D (XYZ) de dimère; (b) trajectoire 2D de dimère (XY).

Le mouvement en bloc de ce dimère est détecté à 600 K, la variation des coordonnées $X(t)$, $Y(t)$ et $Z(t)$ montre que les coordonnées $Y(t)$ et $Z(t)$ restent constants pendant la durée de simulation ce qui explique le mouvement planaire (dans le plan du substrat), ainsi qu'il y a une coïncidence (circonstance) entre les coordonnées $X_{P1}(t)$ et $X_{P2}(t)$ cet effet traduit le mouvement en bloc unidimensionnel du dimère par le déplacement suivant le canal.

5.2.4 Autodiffusion d'un dimère attaché

Les mécanismes d'attachement et de détachement sont primordiaux dans la croissance des îlots. Car dans certaines études, le dimère est considéré comme un élément immobile [22] Pour cette finalité nous allons étudier dans cette section la diffusion d'un dimère attaché à un îlot. L'étude se focalise sur les deux systèmes $Pt_n/Cu(110)$ et $Au_n/Ag(110)$, dans une

gamme de températures comprises entre 300 K et 700 K.

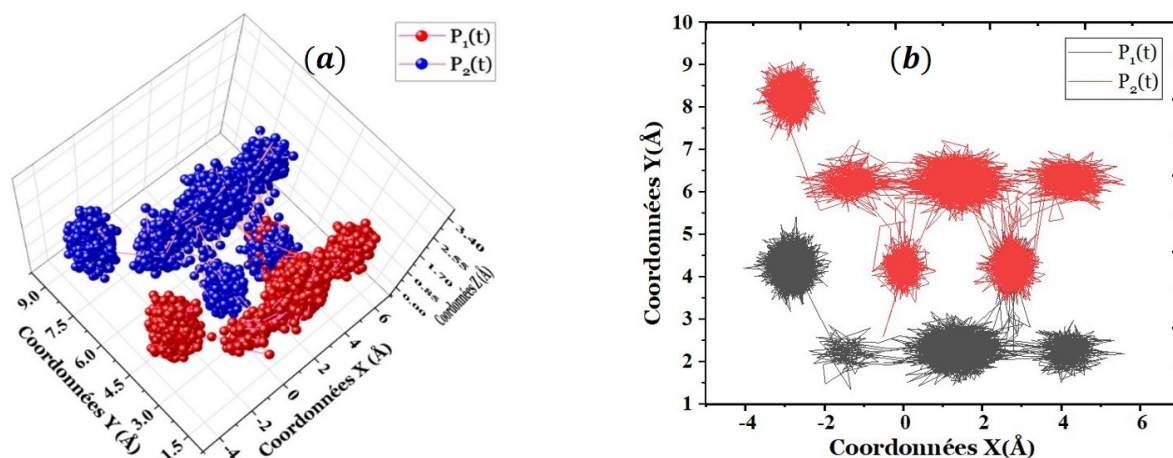


Figure : 5.5 – Evolution d'un dimère d'or sur une surface Ag (110) à $T=650K$ pendant 30 ns. (a) trajectoire 3D (XYZ), (b) trajectoire 2D (XY).

L'adatome P_1 effectue trois sauts simples suivant le canal et deux échanges (Fig.5.5(a)), cependant le suivi de l'adatome P_2 donne deux sauts simples et deux échanges (Fig.5.5(b)). En conséquence, après l'adsorption les deux adatoms du dimère restent liés pendant la durée de simulation ce qui explique la rapidité de détachement/attachement qui peut être considéré comme un mouvement en bloc.

La compréhension du comportement de la diffusion des adatoms et des dimères dans la situation isolée et attachée pour les systèmes Au_2 et Pt_2 sur la surface Ag (110) nous a donné la volonté d'élargir cette étude à la diffusion des tétramères et leurs coalescence.

5.3 Étude dynamique de diffusion des tétramères

Dans cette partie, nous allons étudier la stabilité de chaque géométrie du tétramère en fonction de la température allant de 300 K jusqu'à 700 K pour les deux systèmes $Pt_4/Cu(110)$ et $Au_4/Ag(110)$

5.3.1 Résultats de la simulation

La motivation pour cette étude, est de relever les processus atomiques responsables de la diffusion des îlots tétramères de différentes formes. Cette étude est réalisée en utilisant la dynamique moléculaire avec un substrat de surface libre à deux faces contenant 5400 atomes pour une symétrie (110) à six couches ayant (30×30) atomes dans chaque couche. Ici, les axes x et y sont situés dans le plan de la surface, tandis que l'axe z est perpendiculaire à la surface. Dans le plan de la surface, les conditions aux limites périodiques ont été adoptées le long des directions x et y, mais pas dans la direction z pour assurer le dépôt d'adatoms

(fig.5.6). L'optimisation de la géométrie est réalisée à 0 K en minimisant leur énergie puis en relaxant le système pendant 40 ps dans les conditions micro-canoniques :

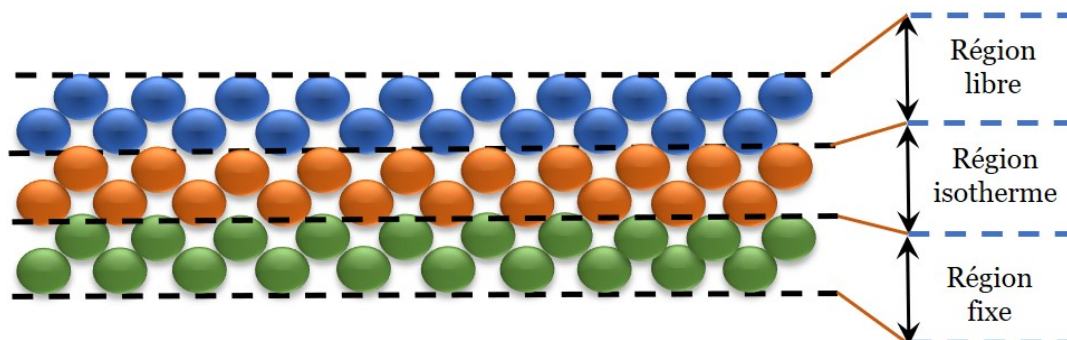


Figure : 5.6 – La représentation de la construction du substrat contient trois zones : région libre (2 couches en haut); Région isotherme (2 couches au milieu) région fixe (2 couches vers le bas).

Dans la suite de ce chapitre nous focalisons notre étude sur l'îlot tétramère dans les cinq formes 4N, 4T, 4L, 4S et 4I pour les systèmes $Pt_4/Cu(110)$ et $Au_4/Ag(110)$ à différentes températures. On note que les systèmes choisis dans cette étude montrent un accord cohérent de maille (un accord de maille cohérent) entre l'adsorbat et le substrat. Ce choix permet d'éviter le phénomène de différence des réseaux « *lattice mismatch* » entre le substrat et les îlots déposés.

5.3.1.1 Système $Pt_4/Cu(110)$

L'effet de l'activation thermique sur l'évolution dynamique d'un îlot est très important. Afin d'illustrer cet effet nous avons réalisé des simulations par la dynamique moléculaire sur le tétramère $Pt_{4T}/Cu(110)$.

Dans la figure 5.7 nous montrons les cas remarquables de cette étude à température de 400K. L'évolution dynamique de la géométrie du tétramère (lors de la diffusion à cette température montre qu'un adatome de l'îlot 4T (Fig.5.7a) subit un saut simple le long du canal pour former un îlot 4L (Fig.5.7b). Cela représente un état intermédiaire instable. Ensuite l'adatome de l'îlot 4L effectue un saut simple d'un canal à l'autre afin d'arriver à une forme linéaire 4I stable (Fig.5.7c).

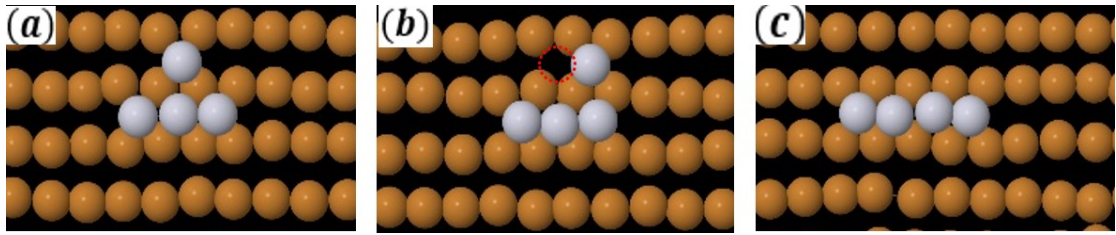


Figure : 5.7 – Mécanisme de diffusion du tétramère $Pt_{4T}/Cu(110)$ à $T=400K$.

La figure 5.8 représente l'évolution dynamique de la géométrie du tétramère $Pt_{4N}/Cu(110)$ à $T=500 K$. On remarque que l'îlot 4N (Fig.5.8.(a)) subit une diffusion totale de l'îlot (dissociation) (Fig.5.8a)). Le suivie de cette évolution au cours du temps montre que les adatoms du tétramère réalisent des échanges avec les atomes du substrat. Ces derniers forme ainsi un nouveau tétramère de géométrie 4T (Fig.5.8c). Le tétramère Cu_{4T} subit une multitude de processus de diffusion pour avoir une forme finale linéaire 4l (Fig.5.8d).

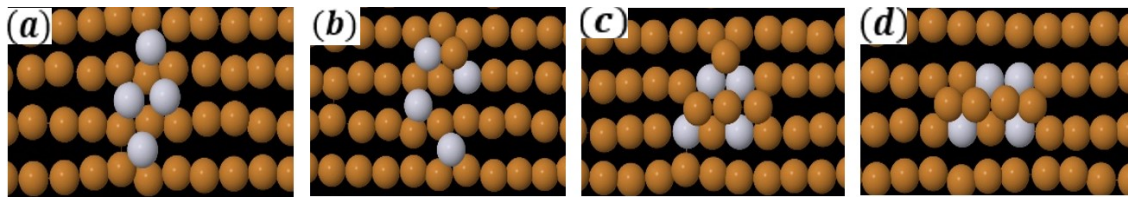


Figure : 5.8 – Mécanisme de diffusion pour un tétramère $Pt_{4N}/Cu(110)$ à $T=500 K$.

Maintenant nous présentons dans la figure 5.9 l'évolution du même système à 500 K. Selon les résultats obtenus on constate que la géométrie 4l (Fig.5.9a) subit successivement des échanges en cascade (Fig.5.9b) et (Fig.5.9c) avec les atomes du substrat pour avoir une forme linéaire de Cu_{4l} (Fig.5.9d).

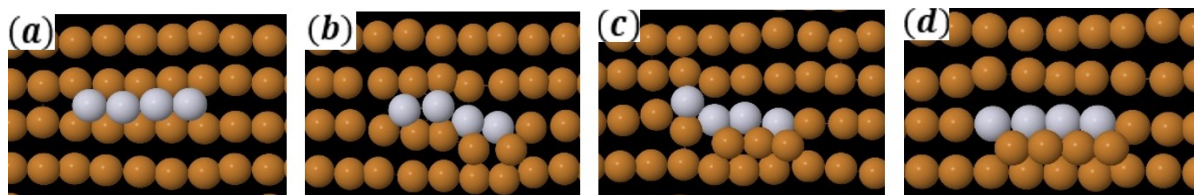


Figure : 5.9 – Mécanisme de diffusion pour un tétramère $Pt_{4l}/Cu(110)$ à $T=500K$.

Dans la figure 5.10 nous présentons à la température 600K l'évolution dynamique de la géométrie de l'îlot 4S (Fig.5.10a) qui subit à une dissociation accompagnée à des mécanismes d'échange pour former un îlot 4L hétérogène (Fig.5.10b) puis par un seul saut d'un canal à l'autre le système forme la géométrie linéaire hétérogène 4l (Fig.5.10c).

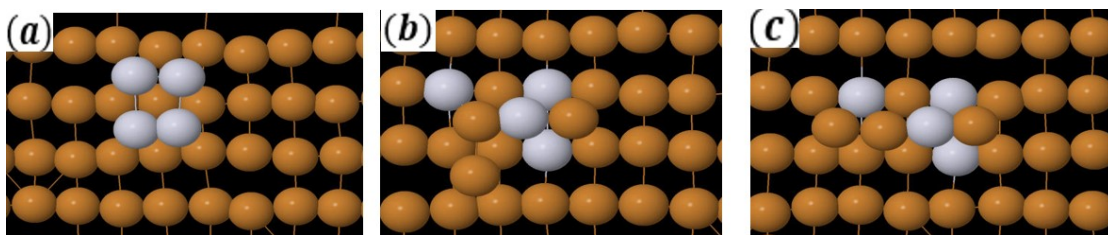


Figure : 5.10 – Mécanisme de diffusion pour un tétramère $Pt_{4S}/Cu(110)$ à $T=600$ K .

5.3.1.2 Système $Au_4/Ag(110)$

A ce stade, nous adoptons la même étude citée auparavant pour le système $Au_4/Ag(110)$ afin de chercher la structure tétramère la plus stable à différentes températures (300, 400, 500 et 600 K). Les résultats de nos simulations indiquent une faible activité thermique de Au_4 entre 300 et 400 K qui nous oblige à ne considérer que les températures au-delà de 400 K.

Dans la figure 5.11 nous illustrons l'évolution dynamique du système tétramère Au_4 à 500 K. Les résultats présentés dans cette figure montrent que le tétramère 4N (Fig.5.11(a)) subit un simple saut pour former le tétramère 4T ($\perp$) orientée perpendiculairement au canal. Nous rappelons, en se basant sur l'étude statique effectuée au **chapitre 3** que la forme 4T est plus stable que la forme 4N. Enfin, le système à travers ce dernier état 4T($\perp$) intermédiaire arrive à la forme 4T hétérogène mais orientée suivant le canal (Fig.5.11(b)).

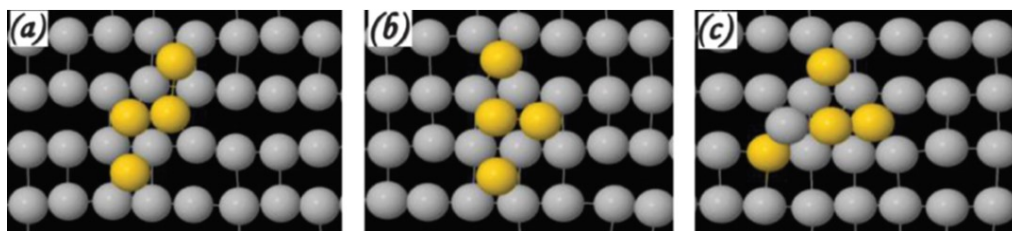


Figure : 5.11 – Évolution d'un tétramère à 500 K : (a) 4N homogène, (b) 4T homogène, (c) 4T hétérogène ; les boules jaunes représentent des atomes Au, tandis que les boules grises désignent des atomes Ag (substrat).

Les résultats de la figure 5.12 montrent l'évolution de la forme tétramère 4L homogène du même système à 600 K. D'après ces résultats on observe qu'un adatome de l'îlot 4L fait un saut simple puis un échange avec un adatome du substrat pour former un îlot 4I hétérogène plus stable suivant le canal.

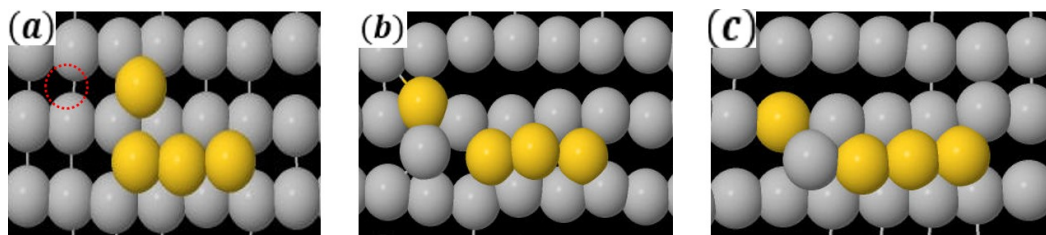


Figure : 5.12 – Evolution d'un tétramère 4L du système $Au_4/Ag(110)$ à 600K. (a) 4T homogène, (b) échange d'un atome en du tétramère avec l'atome Ag du substrat, (c) 4T hétérogène. Les boules jaunes contiennent des atomes Au tandis que les boules grises indiquent les adatoms Ag (substrat).

Dans cette partie, nous avons limité l'étude sur les deux formes 4N et 4T car certains mécanismes n'ont pas eu lieu à basses et à moyennes températures pour les autres formes orientées suivant le canal. Par conséquent la probabilité que le système subit une dissociation du tétramère est plus grande pour les formes 4S, 4N, 4T, 4L et 4I dans l'orientation transversale du canal car les liaisons perpendiculaires sont moins stables que les liaisons parallèles au canal.

5.3.2 Discussions des résultats

D'après les résultats obtenus au régime statique du système $Au_4/Ag(110)$, nous déduisons que les structures des tétramères de Au les plus stables sont 4I et 4S avec des énergies de formation de 0.87 eV et 0.63 eV respectivement, tandis que les structures les moins stables sont 4N, 4T et 4L avec des énergies de formation de 0.62 eV, 0.33 eV et 0.59 eV respectivement.

Dans toutes les configurations et pour toutes les températures, nous avons constaté que la diffusion du tétramère se produit via un processus d'échange. Cette constatation présente un bon accord avec les prévisions en régime statique.

À $T=300$ K, on observe que les différentes formes de tétramères (S, L, N, T, I) des systèmes $Pt_4/Cu(110)$ et $Au_4/Ag(110)$ restent inchangés dans le temps en raison d'une faible activation thermique. Au fur et à mesure que la température augmente le système s'active de façon considérable. A $T=400$ K, on remarque que les formes $Pt_{4L}/Cu(110)$ et $Pt_{4T}/Cu(110)$ subissent une dissociation partielle de l'îlot puis atteignent une forme linéaire homogène ou hétérogène plus stable (voir Fig.5.7-5.12) par le mécanisme du break-sticks dissociation-réassociation [19]. En outre, les formes (4S, 4I) restent inchangées dans les deux systèmes. En effet, cela est dû d'une part au fait que l'énergie thermique reçue par le système est insuffisante pour stimuler un déplacement des adatoms et d'autre part l'énergie de formation des tétramères (S, I) est plus grande que celle des tétramères (L, N, T). Pour une température de 500 K la forme N subit une diffusion par le mécanisme d'échange pour arriver à la forme linéaire constitué des adatoms du substrat pendant une durée de 70 ps. Cette transformation géométrique passe par les formes intermédiaires L et T (voir Fig.5.11). Un mécanisme d'échange selon un mouvement en cascade (diffusion successive des adatoms via le mécanisme d'échange) est

noté dans le cas du système $Pt_4/Cu(110)$ (voir 5.9/ 170 ps-185 ps). Grace à ce mouvement remarquable, l'îlot garde sa forme linéaire mais change la nature de ses constituants. D'autre part les systèmes $Pt_{4S}/Cu(110)$, $Pt_{4N}/Cu(110)$ et $Pt_{4T}/Cu(110)$ prennent la forme linéaire d'un trimère hétérogène le long du canal passant par des formes intermédiaires (états instables). Mais les différences d'énergie avec d'autres structures des tétramères instables (N, T, L) sont beaucoup plus faibles que celles des tétramères (S, l). Ces différences d'énergie sont respectivement pour le système $Pt_4/Cu(110)$ 0.9, 0.949, 0.943, 1.09, 1.278 (eV) et pour le système $Au_4/Ag(110)$ 0.616, 0.64, 0.59, 0.63, 0.86 (eV). À 600 K pour les deux systèmes, les îlots des formes l, N et T sont dissociés sous forme de dimères, mais les formes L et S sont transformées en forme linéaire hétérogène (voir Fig.5.10 et 5.12). Ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et les simulations qui existent dans la littérature [10][11].

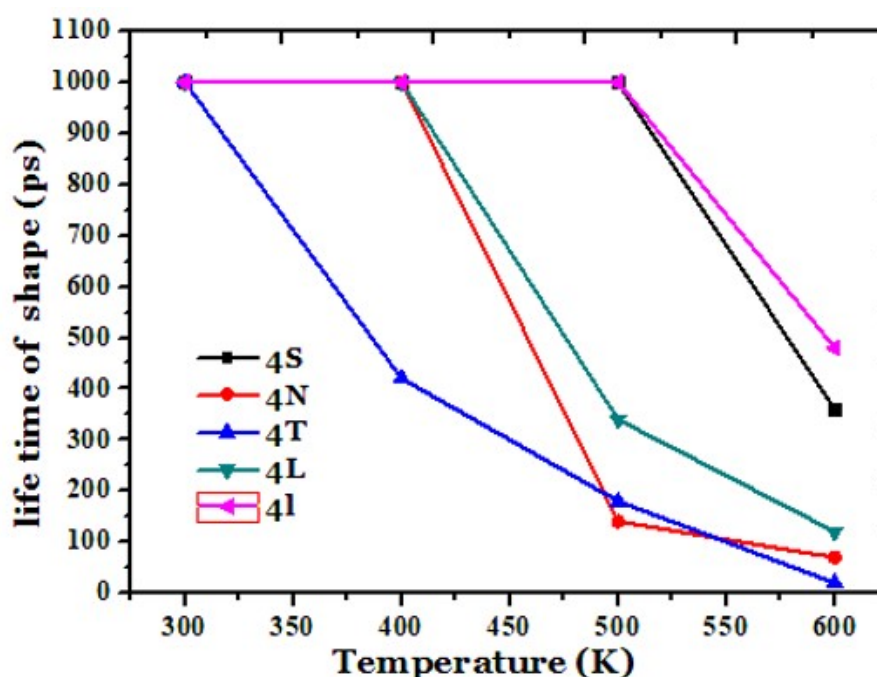


Figure : 5.13 – Durée de vie de chaque forme en fonction de la température pour $Au_4/Ag(110)$.

Dans le but d'étudier la stabilité de chaque forme nous avons tracé la durée de vie de ces formes en fonction de la température, c.à.d. le temps pendant lequel elle garde sa forme initiale avant de la perdre. L'analyse des résultats issues de nos simulations montre que les géométries S et l ont une longue durée de vie lorsque la température augmente de 300 K à 600 K. Cependant, et pour les mêmes températures, les formes N, T et L sont instables et ont une durée de vie très courte. Enfin, on résume que dans la surface (110) la configuration la plus stable est la forme linéaire due à l'anisotropie de surface. Autrement dit, la présence des canaux selon l'orientation de l'axe x favorise le réarrangement linéaire des adatoms de l'îlot tétramère (voir Fig.5.13 et 5.14).

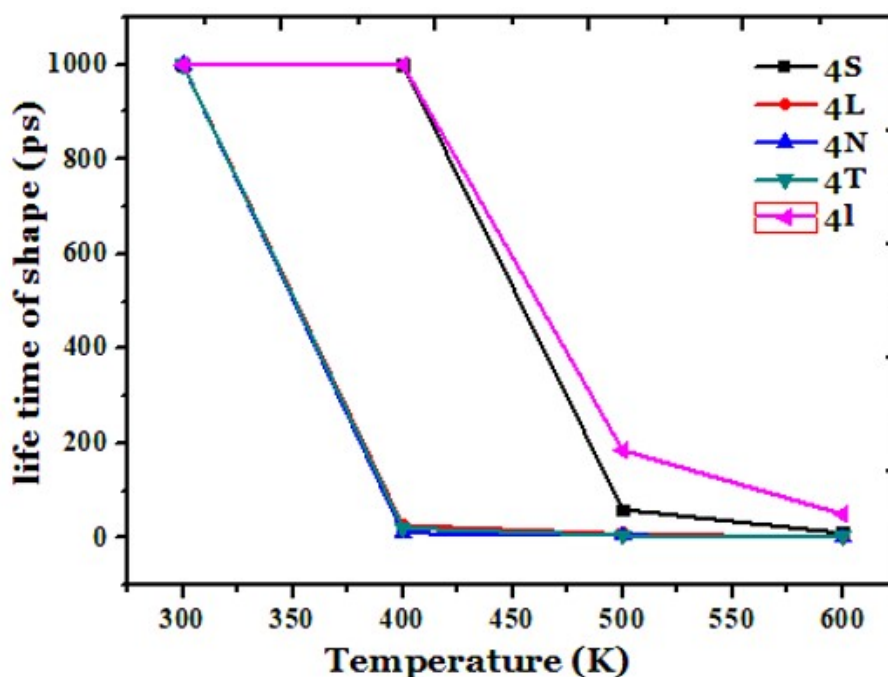


Figure : 5.14 – Durée de vie de chaque forme en fonction de la température pour $Pt_4/Cu(110)$.

5.4 Étude du phénomène de coalescence de deux tétramères

La compréhension de la cinétique et de la dynamique des espèces élémentaires lors de l'aggrégation des îlots ainsi que la croissance des nanostructures est d'un grand intérêt en raison de son effet sur les propriétés des matériaux. Plusieurs études reposent sur la compréhension de la transition 1D/2D et l'évolution de la croissance de surface [22][23]. La stabilité de ces îlots et la dynamique des adatoms ont une grande influence sur les modes de croissance des couches minces [11][24].

Par nature, la croissance en surface commence par la nucléation des adatoms et des dimères. Cette cinétique est un élément crucial dans le phénomène de coalescence par les mécanismes d'attachement / détachement des atomes. Ce réarrangement transforme les petits îlots à grands édifice appelé amas ou « clusters » [25][26]. La forme et la taille de l'îlot jouent un rôle important dans la nucléation et la croissance épitaxiale des systèmes à base de métaux. La compréhension des mécanismes de diffusion et des facteurs énergétiques induits par le comportement thermodynamique de l'amas et des atomes en surface révèle un intérêt important pour l'étude de la croissance cristalline et la formation des films [8][27][28]. Fu et al. ont indiqué que les chaînes linéaires atteignent leur stabilité lorsque le nombre d'atomes atteint huit atomes [11].

Dans ce qui suit, nous étudions le phénomène de coalescence pour deux îlots tétramères

($Au_4; Au_4/Ag(110)$) par la méthode de dynamique moléculaire. Les principaux axes de cette étude ont porté sur la stabilité des systèmes, les phénomènes de diffusion qui peuvent avoir lieu lors de la dynamique, ainsi que la durée de vie de diffusion / coalescence lors de l'évolution de la température.

5.4.1 Présentation du système

Dans cette étude, l'attention a été figée sur la diffusion de deux îlots du système tétramères $Au_4; Au_4/Ag(110)$ pour différentes formes (4S-4S, 4T-4T, 4N-4N) [12] et différents espacement (la distance qui sépare deux îlots donnés) (Fig.5.15). L'étude en question a été développée dans une gamme de température de 300 K à 700 K. Le but de cette étude est de décrire les processus atomiques responsables de la diffusion des îlots tétramères et de leurs coalescence. Le principe de la méthode de simulation est décrit en détail dans le chapitre II. Les paramètres de La boîte de simulation et les conditions appliquées sont présentés dans la partie précédente de ce chapitre.

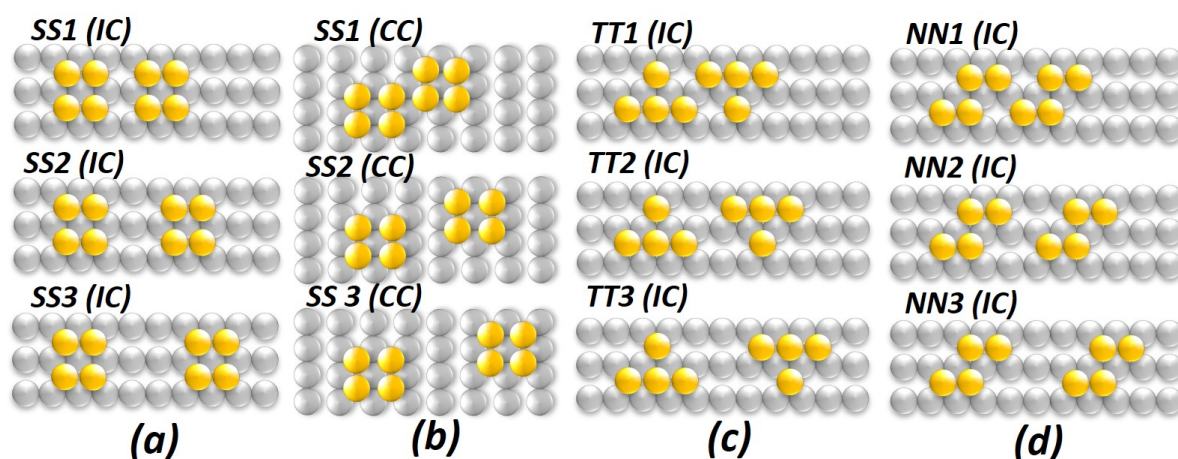


Figure : 5.15 – Représentation des différentes structures du système ($Au_4; Au_4/Ag(110)$) : (a) deux îlots carrés séparés par n site suivant le canal (IC) SS_n , (b) deux îlots carrés séparés par n site à travers le canal (CC) SS_n , (c) deux îlots de forme T séparés par n site au long du canal (IC) TT_n , (d) deux îlots de forme N séparés par n site suivant le canal (IC) NN_n . ($n = 1, 2, 3$)

5.4.2 Résultats de la simulation

5.4.2.1 Étude statique

a – Effet de la différence du réseau

En premier temps, une étude a été réalisée sur le détachement d'un adatome de l'un des deux îlots qui prennent plusieurs tailles (2 à 16 atomes). Notre intérêt touche également l'influence de la taille de l'îlot sur le déplacement de cet adatome pour les systèmes Au/Ag, Cu/Ag, Pt/Ag à 0 K.

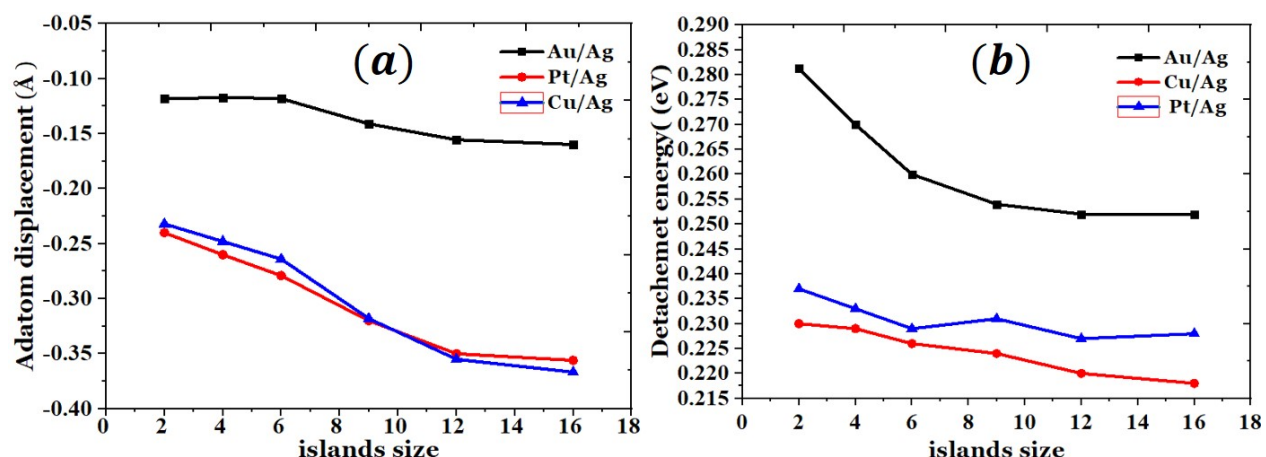


Figure : 5.16 – Représentation d'énergie de détachement (a) et déplacement (b) d'un adatome lié à un îlot de taille différente pour les systèmes (Au/Ag, Cu/Ag, Pt/Ag) à 0 K.

Dans cette partie, nous étudions l'effet de la différence de réseau entre l'îlot et le substrat. Pour cette raison, nous considérons plusieurs îlots de différentes tailles puis on suit le déplacement d'un adatome de l'îlot par rapport à son site d'adsorption idéale (Fig.5.16a). On constate que dans le cas du système Au/Ag (110) le déplacement de l'adatome est très faible car les paramètres de réseaux de Au et de Ag sont très proches. Cependant, cette différence devient très significative dans le cas de Cu/Ag et Pt/Ag (110) due au décalage entre le paramètre de réseau entre Cu et Ag d'une part et entre Pt et Ag d'autre part. Dans ces deux derniers systèmes, les îlots Cu et Pt essaient de retrouver leur paramètre de réseau au fur et à mesure que leur taille augmente. Ce comportement peut induire une déformation rapide de l'îlot. D'après ces résultats il est vu clairement que l'énergie de détachement diminue jusqu'à la taille d'îlots de 12 adatoms. Au-delà de cette taille l'énergie devient presque constante avec une valeur de 0.255 eV pour le système Au/Ag, tandis que pour les deux autres systèmes Cu/Ag, Pt/Ag les valeurs sont bornées dans l'intervalle [0.235 eV- 0.20 eV] avec une faible diminution (Fig.5.16b).

b – Effet de la séparation des îlots

Afin d'étudier la variation de l'énergie de formation en tenant compte du nombre de sites séparant les îlots dans les deux situations (IC) et (CC), nous considérons le système Au/Ag (110). L'énergie de formation de deux îlots de forme SS déposés côte-à-côte (0 site de séparation) dans le cas (IC) vaut 1.76 eV tandis que dans le cas (CC) elle est égale à 1.55 eV. A partir d'un site de séparation on remarque que l'énergie de formation reste constante (Fig.5.18a) pour les deux cas avec une valeur de 1.26 eV. Pour les formes NN et TT déposées suivant (IC), on constate que les énergies de formation sont du même ordre de grandeur et égales à 1.75 eV dans le cas où les deux îlots sont collés (0 site de séparation).

Dans le cas séparé par un site l'énergie de formation de forme TT (IC) est 1.23 eV mais pour la forme NN (IC) cette énergie est d'ordre de 0.15 eV (Fig.5.18(b)). Les résultats montrent qu'après un site de séparation l'énergie de formation reste constante dans tous les cas.

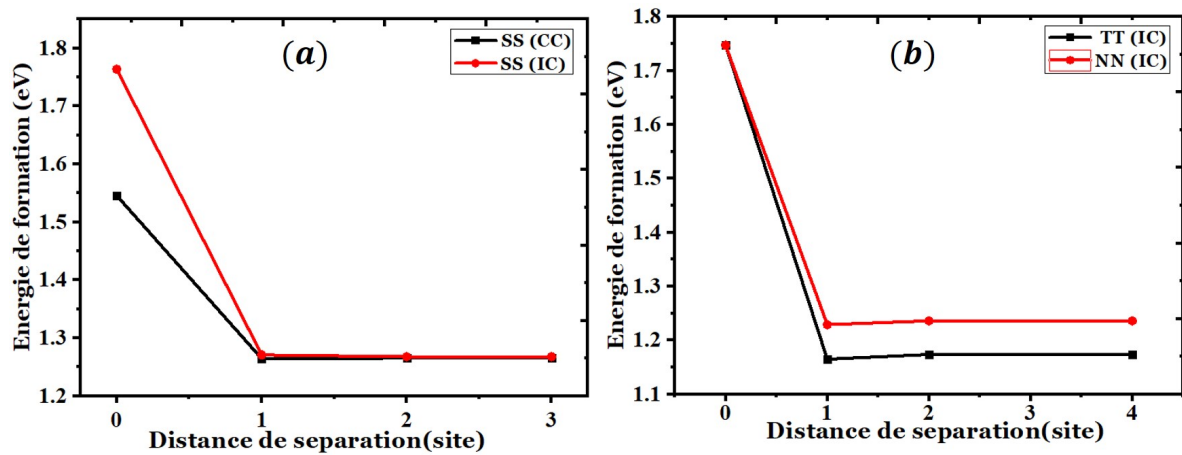


Figure : 5.17 – l'énergie de formation en fonction des positions.

5.4.2.2 Étude dynamique

L'étude dynamique est concentrée sur les formes des systèmes cités auparavant SS suivant (IC) et (CC) ainsi que TT et NN suivant (IC). On note que dans la gamme de 300 K à 450 K les îlots de formes SS restent stables tout au cours de l'étude dynamique, contrairement aux autres formes où la diffusion est déclenchée à partir de 400 K, ce qui explique l'instabilité des formes TT et NN par rapport à la forme SS [12][24]. Les figures 5.18 à 5.21 montrent l'évolution des îlots de type SS à différentes températures en effectuant plusieurs processus de diffusion afin d'atteindre d'autres configurations.

En effet, à 550 K la connexion entre les deux îlots a été établie par la migration de deux adatoms d'un îlot à l'autre successivement le long du canal (Fig.5.18b,c), ensuite le troisième adatome effectue un échange avec un adatome du substrat, afin de faciliter le regroupement en aboutissant à une coalescence homogène partielle (îlot de 6 adatoms).

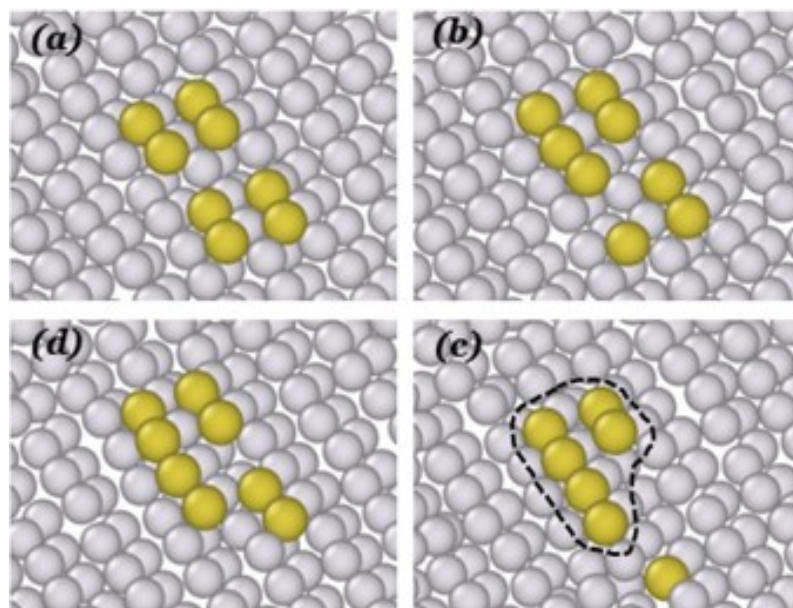


Figure : 5.18 – Évolution dynamique de deux îlots d'une forme SS le long du canal à 550 K..

Les résultats de la figure 5.19 montrent que les deux îlots de forme SS le long du canal à $T=600$ K ont commencé la diffusion par une connexion entre eux par un mécanisme d'échange en cascade d'un dimère (Fig.5.19a,b). Au cours de sa diffusion, ce système forme un îlot avec huit atomes hétérogènes via deux mécanismes d'échange successives d'un dimère (Fig.5.19c,d).

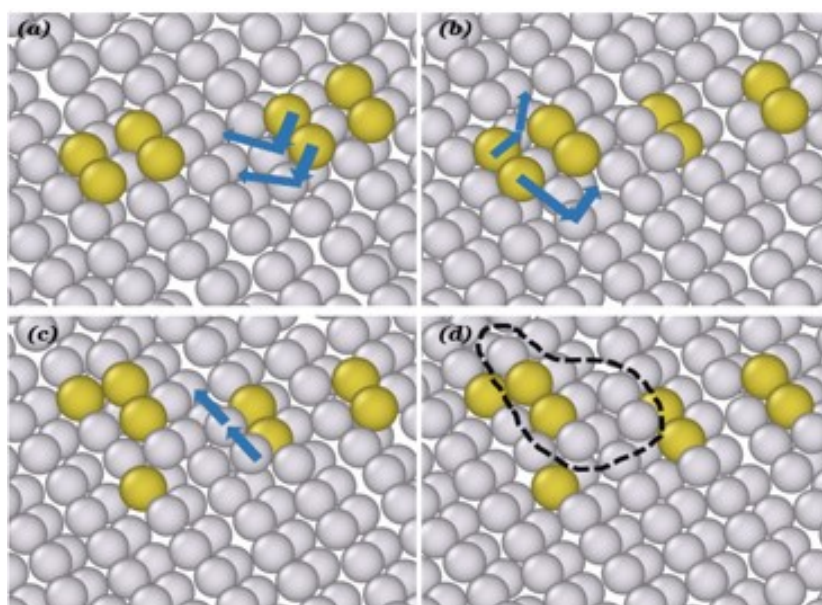


Figure : 5.19 – Évolution dynamique de deux îlots d'une forme SS le long du canal à 600 K.

La figure 5.20 représente la diffusion de deux îlots Au/Ag(110) ayant une forme SS à tra-

vers le canal à 650 K. Cette évolution montre que deux atomes appartenant au même îlot faisant un mécanisme d'échange en bloc (5.20(a,b)) dans la direction du deuxième îlot afin de faciliter la coalescence (5.20(c,d)).

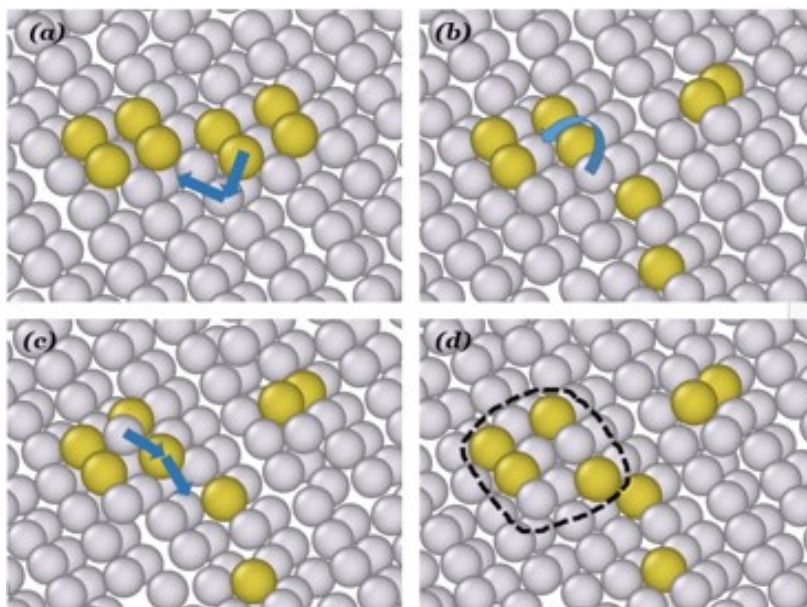


Figure : 5.20 – Évolution dynamique de deux îlots d'une forme SS le long du canal à 650 K.

Les figures 5.22-5.25 montrent l'évolution d'îlots de type NN et TT à différentes températures, résumant l'ensemble des mécanismes d'entraînement possibles pour cette configuration. La figure 5.22 montre qu'à une température de 500 K, les îles NN subissent un échange, ce qui donne une coalescence hétérogène totalement (Fig.5.22b), l'évolution dans le temps permet d'arriver à un îlot comprenant neuf atomes hétérogènes à travers le canal. La figure 5.22c,d montre, pour une température de 600 K, une coalescence hétérogène totale a eu lieu, avec la construction d'un îlot de huit atomes par des mécanismes de sauts et d'échanges (Fig.5.23 b,c,d) et qu'à une température de 450 K chacun l'un des deux îlots T attachées à un adatome de l'autre îlot T (Fig.5.24b,c) pour donner un îlot unique formée de deux tétramères linéaires (la forme la plus stable), on peut dire que nous avons une coalescence totale homogène.

Cependant, on constate que pour les températures de 600 K et 650 K, les mécanismes d'échange deviennent prioritaires et primordiaux pour faire les connexions entre les îlots afin d'avoir une coalescence hétérogène totale.

La figure 5.21 présente l'évolution dynamique de deux îlots NN déposés suivant le canal à 500 K dans le cas de Au/Ag(110). Ces îlots NN subissent un échange pour donner une coalescence hétérogène (Fig.5.21a,b). On constate une coalescence avec la construction d'un îlot de huit atomes par des mécanismes de saut et d'échange (Fig.5.21c,d). De même à T=600 K les deux tétramères NN évoluent de la même manière afin de se regrouper à la fin de la simulation (Fig.5.22).

Concernant la forme TT les résultats montrent qu'à 450 K chacun des deux îlots TT attire

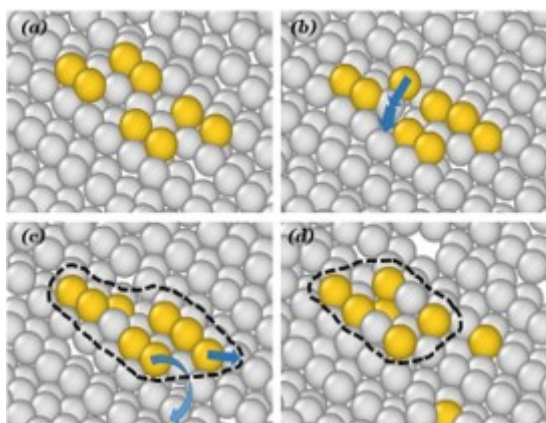


Figure : 5.21 – Évolution dynamique de deux îlots pour une forme NN le long du canal à 500K.

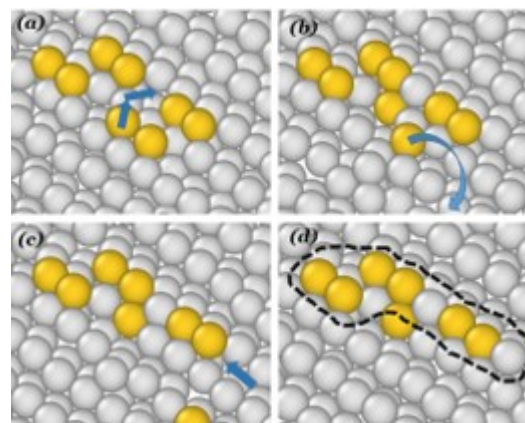


Figure : 5.22 – Évolution dynamique de deux îlots pour une forme NN le long du canal à 600K.

un adatome de l'autre îlot TT (Fig.5.23b,d) pour donner un seul îlot 2D formé par deux tétramères linéaires (la forme la plus stable). On peut dire que nous avons une coalescence totale homogène. Cependant, à $T = 550$ K, et en raison de l'augmentation de l'activité thermique les deux tétramères TT réalisent une coalescence en effectuant plusieurs mécanismes de diffusion pour donner naissance à un îlot hétérogène (Fig.5.24c,d).

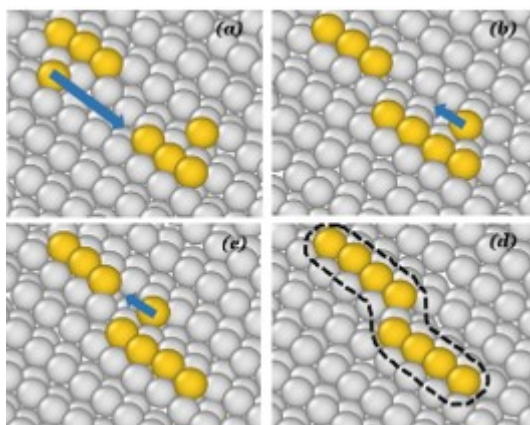


Figure : 5.23 – Evolution dynamique de deux îlots pour forme TT in Channel à 450 K.

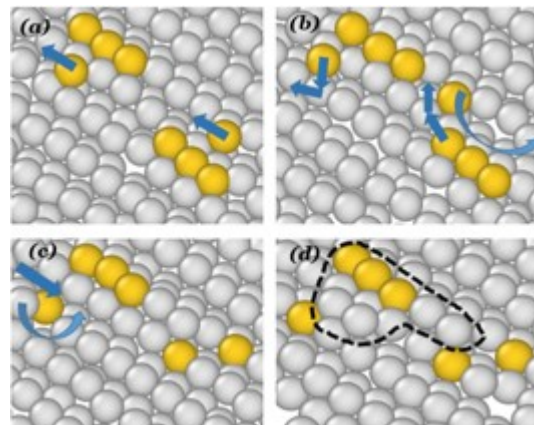


Figure : 5.24 – Evolution dynamique de deux îlots pour forme TT in Channel à 550 K.

5.4.3 Étude statistique : durée de vie et temps de coalescence

Afin d'étudier la stabilité des formes, nous avons tracé la durée de vie des systèmes en fonction de la température en prenant compte de la position et de la forme de chaque îlot. On définit la durée de vie comme étant le temps nécessaire pour que les deux tétramères effectuent le premier pas de diffusion.

La figure 5.25a représente la durée de vie du système de deux îlots de type SS déposés dans

le canal en fonction de la température. Les résultats montrent que le système SS1 diffuse à partir de la température 400 K. Cependant, les systèmes SS2 et SS3 résistent jusqu'à une température de 450 K. D'après l'allure de la figure on constate que lors de l'augmentation de la température, une diminution de la durée de vie du système est observée. Au-delà de 600K, les trois systèmes ont une durée de vie très courte (<20 ps).

Dans la figure 5.25b nous présentons le temps de la coalescence des îlots; ce temps est compté au début du déclenchement des mécanismes de diffusion jusqu'à ce que la coalescence ait lieu. Les résultats obtenus montrent que les trois systèmes SS1, SS2 et SS3 effectuent une coalescence à partir de 450 K. Au fur et à mesure que la température augmente, le temps de coalescence diminue. A partir de 600 K le temps de coalescence des trois systèmes devient très court ce qui se traduit par une diminution de la pente de variation de la durée de vie par rapport à la température.

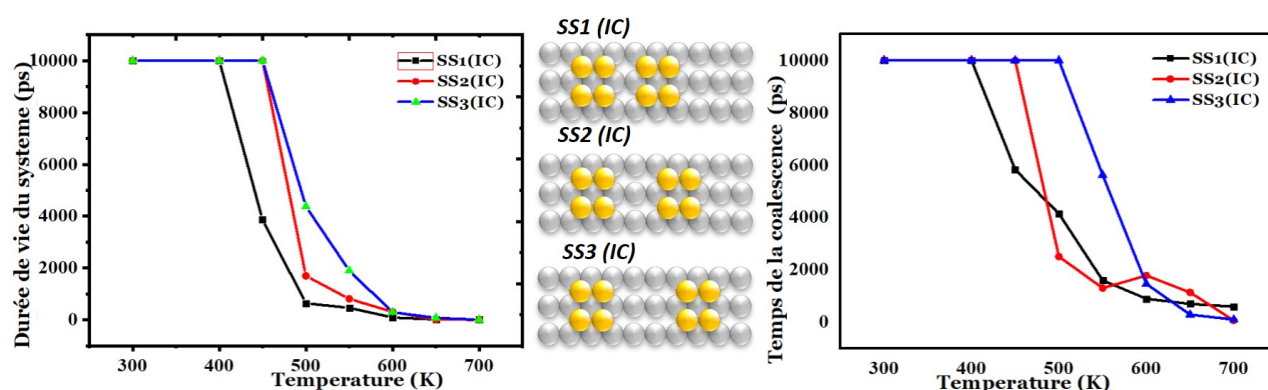


Figure : 5.25 – (a) Représente la durée de vie de chaque forme de deux îlots (S) en fonction de la température, (b) temps de naissance de la coalescence de deux îlots (S) en fonction de la température pour (Au_4 ; $Au_4/Ag(110)$) au long du canal.

Dans le cas où les deux îlots SS sont déposés à travers le canal (Fig.5.25(a)), l'évolution de la durée de vie de cette forme en fonction de la température montre qu'à partir d'une température de 400 K, le système SS1 diffuse pendant une très courte période, par contre les deux systèmes SS2 et SS3 restent immobile jusqu'à une température de 450 K. À partir de cette température les tétramères des trois systèmes fusionnent entre eux en donnant naissance à un seul îlot. Le temps nécessaire pour effectuer cette coalescence diminue lorsque la température augmente. De même pour un système formé de deux îlots de type SS (CC) les trois situations SS1, SS2 et SS3 conduit à une coalescence à partir de 500 K.

La figure 5.26b représente l'évolution du temps de coalescence du système de deux îlots de type SS déposés à travers le canal en fonction de la température; on observe qu'à partir de 500 K les trois systèmes SS1, SS2 et SS3 obéissent à une coalescence. À mesure que la température augmente, il y a une diminution du temps où les processus de diffusion se produisent pour fusionner les deux îlots.

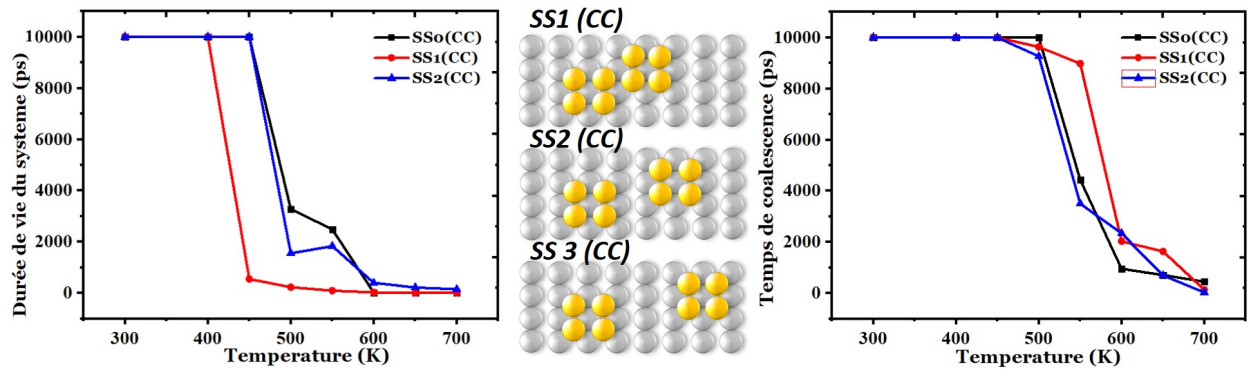


Figure : 5.26 – (a) Représente la durée de vie de chaque forme de deux îlots (S) en fonction de la température, (b) temps de naissance de la coalescence de deux îlots (S) en fonction de la température pour ($Au_4; Au_4/Ag(110)$) à travers du canal .

La figure 5.27a montre l'évolution de la durée de vie des deux systèmes d'îlots TT-in-Channel en fonction de la température, il est montré qu'à partir d'une température de 400 K, les trois systèmes TT1, TT2 et TT3 diffusent quand la température dépasse 550 K et leurs durées de vie deviennent courtes (<60 ps). A noter qu'à partir de 400 K les trois systèmes TT1, TT2 et TT3 obéissent à une coalescence lors d'une augmentation de température, il y a alors une diminution de la durée de coalescence.

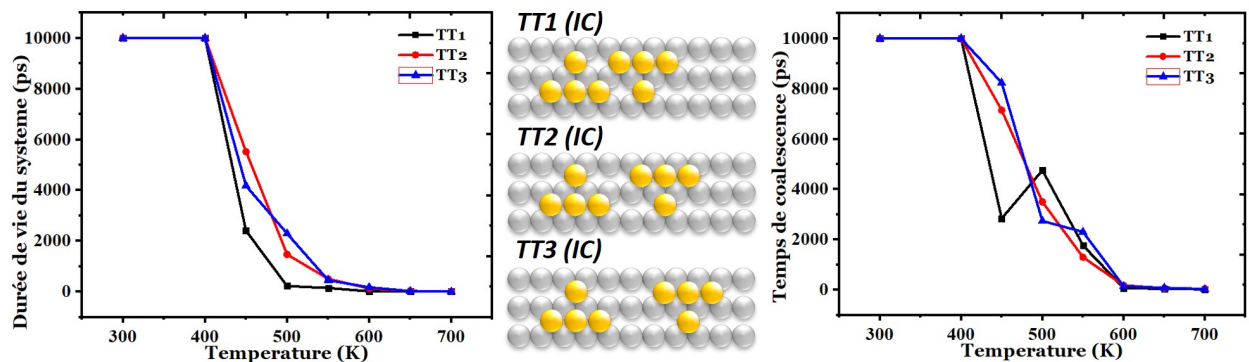


Figure : 5.27 – ((a) Représente la durée de vie du système de deux îlots (TT) en fonction de la température, (b) Représente le moment de l'apparition de la coalescence de deux îles (TT) en fonction de la température du système ($Au_4; Au_4/Ag(110)$)).

La figure 5.28a montre l'évolution de la durée de vie du système de deux îlots NN-in-Channel en fonction de la température, il est montré qu'à partir d'une température de 400 K les durées de vie trois des systèmes NN_1 , NN_2 et NN_3 subissent une chute brutale et simultanée. Lors de l'augmentation de la température, et au-delà de 550 K les temps de coalescence deviennent plus petits (<60 ps).

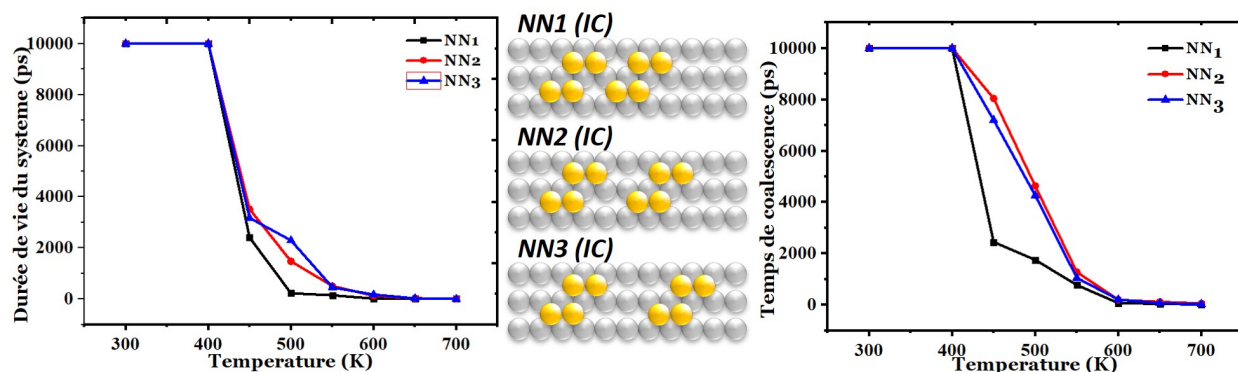


Figure : 5.28 – ((a) Représente la vie de chaque forme de deux îles (N) en fonction de la température, (b) Représente le temps de naissance de la coalescence de deux îles (N) en fonction de la température pour (Au_4 ; $Au_4/Ag(110)$) au long du canal.

La figure 5.29 illustre une comparaison de la durée de diffusion/coalescence en fonction de la température pour les quatre systèmes en sujets de notre étude. Il a été montré que pour le système SS (IC), en présence d'un seul site de séparation SS1, la diffusion est déclenchée à un rythme très élevé à 450 K en balayant une durée de 3800 ps entre diffusion et coalescence, cette dernière diminuant lorsqu'une augmentation de la température, marquant des périodes plus ou moins courtes depuis 600 K. Pour les deux systèmes SS2 et SS3, la diffusion commence à 500 K avec une durée de diffusion différente jusqu'à la coalescence ayant des valeurs de 2800 et 5700 ps respectivement (Fig. 5.29a).

En ce qui concerne le procédé Cross-Channel (CC) pour la forme SS, on peut voir qu'en présence de deux sites de séparation SS2, la diffusion commence à une température de 450 K avec une durée de diffusion / coalescence de 9300 ps. Cette durée diminue progressivement à mesure que la température augmente. Pour les systèmes SS1 et SS3, les périodes nécessaires pour atteindre la coalescence après diffusion sont respectivement de 6900 et 7800 Ps. De même, cette durée diminue en augmentant la température (Fig. 5.29b).

Dans les systèmes sous forme TT et NN (Fig. 5.29-a-b), la diffusion se produit à une température de 450K pour les trois sites de séparation TTn et NNn avec $n = 1, 2$ et 3. Le temps de diffusion/coalescence est entre 3600 et 4700 ps pour la forme TTn, pour la forme NNn cette durée est entre 2400 et 4700 ps. Cette durée diminue en augmentant la température et marque de très petites valeurs ($< 90ps$) au-delà de 600 K.

On peut donc conclure que la température a un effet remarquable sur la durée de diffusion/coalescence. L'augmentation de température provoque une diminution de la durée en question qui s'intensifie au-delà de 600 K et ce pour tous les systèmes étudiés. Une diminution légèrement modérée entre 450 et 600 K explique la bonne activité de la coalescence des îlots dans cette gamme de température.

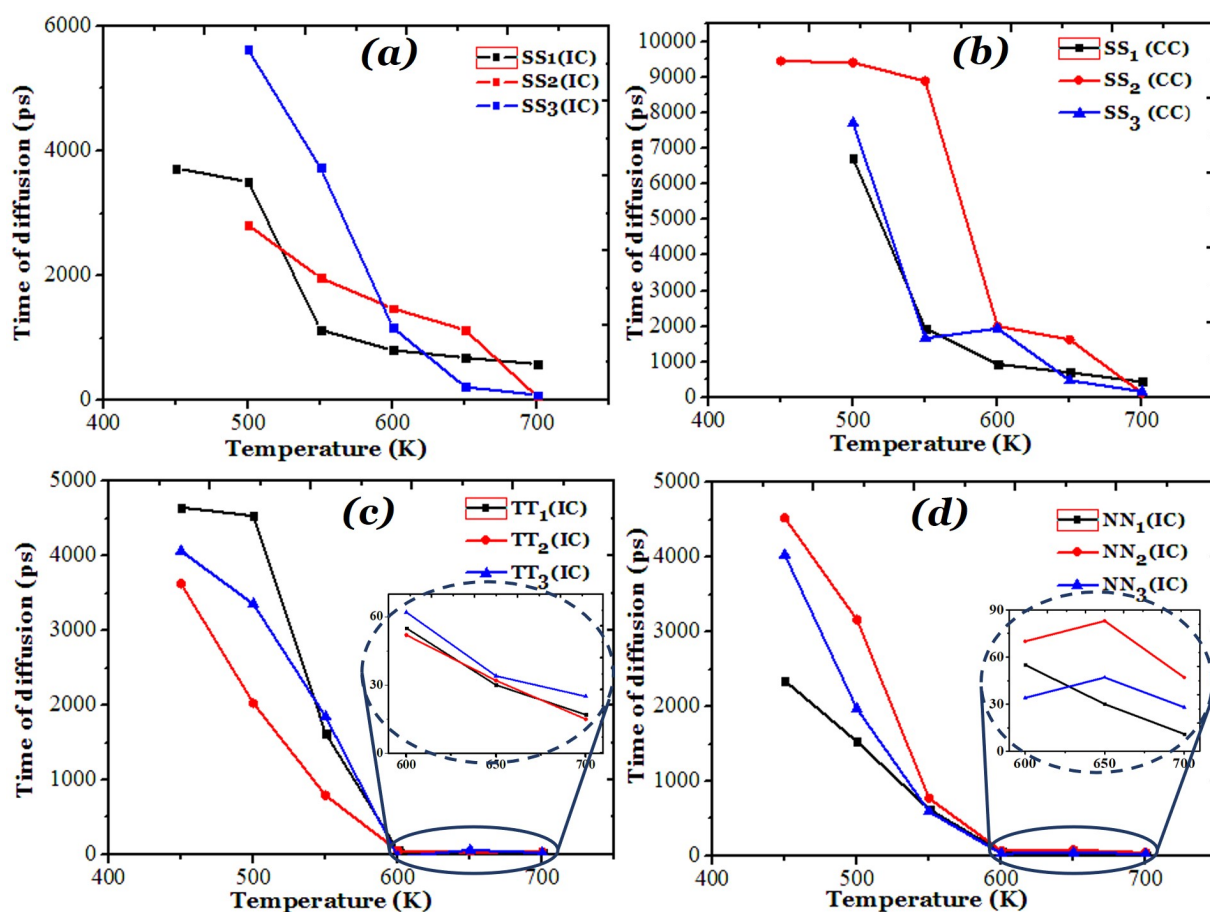


Figure : 5.29 – (a) Temps de diffusion du système à deux îlots (SS (IC)) en fonction de la température, (b) Temps de diffusion du système à deux îlots (SS (CC)) en fonction de la température, (c) Temps de diffusion du système à deux îlots (TT (IC)) en fonction de la température, (d) Temps de diffusion du système à deux îlots (NN (IC)) en fonction de la température, pour le système ($Au_4; Au_4/Ag(110)$).

5.5 Conclusion

Dans ce travail, nous avons adopté la méthode de la dynamique moléculaire pour simuler l'évolution dynamique des deux systèmes $Au_4/Ag(110)$ et $Pt_4/Cu(110)$ en surface (110) pour différentes formes (S, T, N, L et I) dans une plage de températures (300 - 600 K). Nous avons calculé l'énergie d'activation d'un adatome isolé son énergie de formation pour chaque géométrie du tétramère des deux systèmes. Ces résultats montrent que les structures (4S, 4L, 4T, 4N) tendent vers la structure linéaire 4I la plus stable des deux systèmes. Cette transition de la géométrie est complétée par l'alternance entre les deux mécanismes de diffusion le saut simple favorisé à basses températures (300 - 400K) et l'échange à hautes températures ($> 400K$).

En plus, dans le présent travail, nous avons étudié par la méthode de la dynamique moléculaire, la coalescence de deux îlots tétramériques ($Au_4; Au_4/Ag(110)$) avec trois formes SS,

TT et NN. Ces îlots sont déposés à différents espacements le long et à travers le canal dans une gamme de températures de 300 K à 700 K. D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que l'énergie de détachement d'un adatome à un îlot est diminuée en augmentant la taille de l'îlot. Ainsi, le déplacement de l'adatome, attaché à des îlots de taille variable de 2 à 12 adatomes, augmente proportionnellement à sa taille de manière à réduire l'espacement entre l'îlot et l'adatome d'attachement produisant une restriction d'îlot.

Il est à noter que la séparation des îlots au-delà d'un site d'absorption donne une valeur d'énergie de formation constante et dépendante de la forme géométrique de ces îlots. Cette étude dynamique montre qu'à basses températures (< 400 K pour TT, NN (IC) et < 450 K pour SS (IC), SS (CC)) le système reste stable. Par contre, dans l'intervalle de température entre 450 et 650 K, on rencontre la phénoménologie de la coalescence partielle homogène induite par les mécanismes de sauts, ainsi, l'augmentation de la température dans cet intervalle favorise les mécanismes d'échange qui génère une coalescence totale hétérogène.

Références

- [1] X. F. Gong, B. Hu, X. J. Ning, and J. Zhuang, **“Decay mechanism of double-layer islands on close-packed surfaces : Silver on Ag (111) and copper on Cu (111)”**. (*Thin Solid Films*, vol. 493, no. 1–2, pp. 146–151, 2005), [https://doi : 10.1016/j.tsf.2005.07.274](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.274).
- [2] R. R. Nasaruddin, T. Chen, N. Yan, and J. Xie, **“Roles of thiolate ligands in the synthesis, properties and catalytic application of gold nanoclusters”**. (*Coord. Chem. Rev.*, vol. 368, pp. 60–79, 2018), [https://doi : 10.1016/j.ccr.2018.04.016](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.04.016).
- [3] R. R. Arvizo, S. Bhattacharyya, R. A. Kudgus, K. Giri, R. Bhattacharya, and P. Mukherjee, **“Intrinsic therapeutic applications of noble metal nanoparticles : past, present and future”**. (*Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 7, pp. 2943–2970, 2012), [https://doi : 10.1039/c2cs15355f](https://doi.org/10.1039/c2cs15355f).
- [4] E. Elkoraychy, K. Sbiaai, M. Mazroui, Y. Boughaleb, and R. Ferrando, **“Numerical study of hetero-adsorption and diffusion on (100) and (110) surfaces of Cu, Ag and Au”**. (*Surf. Sci.*, vol. 635, no. 100, pp. 64–69, 2015), [https://doi : 10.1016/j.susc.2014.12.009](https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.12.009).
- [5] M. Imran, F. Hussain, M. Rashid, M. Ismail, H. Ullah, Y. Cai, M. A. Javid, E. Ahmad and S. A. Ahmad, **“Molecular dynamics simulation of nanoscale surface diffusion of heterogeneous adatoms clusters”**. (*Chinese Phys. B*, vol. 25, no. 7, 2016), [https://doi : 10.1088/1674-1056/25/7/076601](https://doi.org/10.1088/1674-1056/25/7/076601).
- [6] C. Mottet, R. Ferrando, F. Hontinfinde, and A. C. Levi, **“Simulation of the submonolayer homoepitaxial clusters growth on Ag(110)”**. (*Eur. Phys. J. D*, vol. 9, no. 1–4, pp. 561–564, 1999), [https://doi : 10.1007/s100530050500](https://doi.org/10.1007/s100530050500).
- [7] C. Zou, Y. K. Shin, A. C. T. Van Duin, H. Fang, and Z. K. Liu, **“Molecular dynamics simulations of the effects of vacancies on nickel self-diffusion, oxygen diffusion and oxidation initiation in nickel, using the ReaxFF reactive force field”**. (*Acta Mater.*, vol. 83, pp. 102–112, 2015), [https://doi : 10.1016/j.actamat.2014.09.047](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.09.047).
- [8] S. R. Acharya, S. I. Shah, and T. S. Rahman, **“Diffusion of Small Cu Islands on Ni(111) Surface”**. (*Surf. Sci.*, vol. 662, no. 111, pp. 42–58, 2017), [https://doi : 10.1016/j.susc.2017.03.012](https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.03.012).
- [9] N. J. Castellani and P. Légaré, **“Homoepitaxy of small aggregates on Ni (111) and Pt (111) : an extended Hückel study”**. (*Surf. Sci.*, vol. 320, no. 1–2, pp. 39–54, 1994), [https://doi : 10.1016/0039-6028\(94\)00520-6](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)00520-6).
- [10] T. Y. Fu and T. T. Tsong, **“Structure and diffusion mechanism of Ir and Rh tetramers on Ir (001) surfaces”**. (*Surf. Sci.*, vol. 482–485, no. PART 2, pp. 1249–1254, 2001), [https://doi : 10.1016/S0039-6028\(01\)00906-2](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)00906-2).

- [11] T. Y. Fu, Y. J. Hwang, and T. T. Tsong, **“Structure and diffusion of Pd clusters on the W(110) surface”**. (*Appl. Surf. Sci.*, vol. 219, no. 1–2, pp. 143–148, 2003), [https://doi : 10.1016/S0169-4332\(03\)00596-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00596-8).
- [12] F. Eddiai, M. Dardouri, A. Hassani, H. El Azrak, K. Sbiaai, and A. Hassnaoui, **“Structure Stability and Diffusion Mechanism of Au Tetramers on Ag (110) Surface”**. (*Sens. Lett.*, vol. 16, no. 5, pp. 386–390, 2018), [https://doi : 10.1166/sl.2018.3964](https://doi.org/10.1166/sl.2018.3964).
- [13] H. Oughaddou, B. Aufray, J.-P. Bibérian, B. Ealet, G. L. Lay, G. Trégliat, A. Kara, and T. S. Rahman **“Self-organization of Ge tetramers on Ag(001) surface : A 2D realization of unusual substrate mediated interactions”**. (*Surf. Sci.*, vol. 602, no. 2, pp. 506–510, 2008), [https://doi : 10.1016/j.susc.2007.10.053](https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.10.053).
- [14] E. El koraychy, K. Sbiaai, M. Mazroui, R. Ferrando, and Y. Boughaleb, **“Heterodiffusion of Ag adatoms on imperfect Au(110) surfaces”**. (*Chem. Phys. Lett.*, vol. 669, pp. 150–155, 2017), [https://doi : 10.1016/j.cplett.2016.12.031](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.12.031).
- [15] S. C. Wang, J. D. Wrigley, and G. Ehrlich, **“Atomic jump lengths in surface diffusion : Re, Mo, Ir, and Rh on W(211)”**. (*J. Chem. Phys.*, vol. 91, no. 8, pp. 5087–5096, 1989), [https://doi : 10.1063/1.457600](https://doi.org/10.1063/1.457600).
- [16] M. Lovisa and G. Ehrlich, **“Adatom diffusion on metals : Ir on W (110)”**. (*Le J. Phys. Colloq.*, vol. 50, no. C8, pp. C8-279, 1989), <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1989847>
- [17] G. Ehrlich, (**“Direct observations of the surface diffusion of atoms and clusters”**. *Surf. Sci.*, vol. 246, no. 1–3, pp. 1–12, 1991), [https://doi : 10.1016/0039-6028\(91\)90385-6](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90385-6).
- [18] F. Montalenti, **“Diffusion on channeled metal surfaces”**. (*Ph. D. Thesis. Univesita Degli Sudi di Genova, italy*, 1998),
- [19] F. Montalenti and R. Ferrando, **“Jumps and concerted moves in Cu, Ag, and Au(110) adatom self-diffusion”**. (*Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 59, no. 8, pp. 5881–5891, 1999), [https://doi : 10.1103/PhysRevB.59.5881](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.5881).
- [20] T. R. Linderoth, S. Horch, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, and F. Besenbacher, **“Dynamics of Pt adatoms and dimers on Pt(110)-(1 × 2) observed directly by STM”**. (*Surf. Sci.*, vol. 402–404, pp. 308–312, 1998), [https://doi : 10.1016/S0039-6028\(97\)01054-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)01054-6).
- [21] F. Montalenti and R. Ferrando, **“Universal law for piecewise dimer diffusion”**. (*Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 60, no. 15, pp. 11102–11109, 1999), [https://doi : 10.1103/PhysRevB.60.11102](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.11102).
- [22] Y. Han, C. R. Stoldt, P. A. Thiel, and J. W. Evans, **“Ab Initio Thermodynamics and kinetics for coalescence of two-dimensional nanoislands and nanopits on metal (100) surfaces”**. (*J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 38, pp. 21617–21630, 2016), [https://doi : 10.1021/acs.jpcc.6b07328](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07328).
- [23] P. A. Thiel, M. Shen, D. J. Liu, and J. W. Evans, **“Coarsening of two-dimensional nanoclusters on metal surfaces”**. (*J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 13, pp. 5047–5067, 2009), [https://doi : 10.1021/jp8063849](https://doi.org/10.1021/jp8063849).
- [24] H. El Azrak, A. Hassani, F. Eddiai, M. Dardouri, M. Monkadeb, A. Arbaoui, K. Sbiaaia, A. Hassnaoui, **“Investigation of fcc and hcp island nucleated during homoepitaxial growth of copper by molecular dynamics simulation”**. (*Superlattices Microstruct.*, vol. 127, no. 2017, pp. 118–122, 2019), [https://doi : 10.1016/j.spmi.2017.12.056](https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.12.056).

- [25] A. Karim, A. N. Al-Rawi, A. Kara, T. S. Rahman, O. Trushin, and T. Ala-Nissila, **“Diffusion of small two-dimensional Cu islands on Cu(111) studied with a kinetic Monte Carlo method”**. (*Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 73, no. 16, pp. 1–11, 2006), [https://doi : 10.1103/PhysRevB.73.165411](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.165411).
- [26] Zakirur-Rehman and S. S. Hayat, **“Thermal Diffusion Dynamic Behavior of Two-Dimensional Ag-SMALL Clusters on Ag (111) Surface”**. (*Surf. Rev. Lett.*, vol. 22, no. 5, pp. 1–11, 2015), [https://doi : 10.1142/S0218625X15500675](https://doi.org/10.1142/S0218625X15500675).
- [27] M. Imran, F. Hussain, S. S. Hayat, R. M. Arif Khalil, T. Munir, M. Atif Sattar, A. Rehman, M. A. Javid and S. A. Ahmad, **“A study of surface diffusion of ternary (Cu-Ag-Zr) adatoms clusters for applications in thin film formation”**. (*Surf. Interface Anal.*, vol. 51, no. 5, pp. 489–497, 2019), [https://doi : 10.1002/sia.6608](https://doi.org/10.1002/sia.6608).
- [28] L. Ventelon and F. Willaime, **“Core structure and Peierls potential of screw dislocations in $\alpha - Fe$ from first principles : cluster versus dipole approaches”**. (*J. Comput. Mater. Des.*, vol. 14, no. SUPPL. 1, pp. 85–94, 2007), [https://doi : 10.1007/s10820-007-9064-y](https://doi.org/10.1007/s10820-007-9064-y).

Chapitre 6

Étude de coalescence & phénomène de transition 3D

En ce qui concerne ce chapitre, nous prolongeons notre étude à l'analyse de la diffusion et de la coalescence des îlots à grandes tailles. Cette investigation a pour but d'étudier l'effet de la température et de la taille sur la stabilité du système de type $Au_{\sim n}/Ag(110)$.

Sommaire

6.1	introduction	138
6.2	Étude statique et dynamique de diffusion système : $Au_{\sim n}/Ag(110)$	138
6.2.1	Description du système $Au_{\sim n}/Ag(110)$	138
6.2.2	Étude statique des îlots	139
6.2.3	Étude dynamique	140
6.3	Étude du phénomène de transition 2D à 3D	142
6.3.1	Barrière Ehrlich-Schwoebel (ES)	143
6.3.2	Résultats et discussion	145
6.3.2.1	Résultats de diffusion par simulation	145
6.3.2.2	Taux de croissance τ_{3D} et τ_{2D}	149
6.4	Etude de la coalescence pour les systèmes Au_{15} ; $Au_{2-9}/Ag(110)$	150
6.4.1	Résultats de la simulation	151
6.4.2	Discussion du résultat	153
6.5	Conclusion	155

6.1 introduction

La croissance des îlots est une étape primordiale dans l'épitaxie en couches minces dédiées à la fabrication d'une grande variété de matériaux ayant des propriétés électriques et mécaniques importantes. Ces dernières dépendent fortement de la rugosité de la surface, de la solidité et de la microstructure [1, 9]. Par conséquent, il est essentiel d'étudier et de comprendre les mécanismes responsables de la diffusion des clusters ainsi que l'effet de leurs tailles sur le comportement des couches minces lors de leur croissance [10, 12].

Dans la littérature, plusieurs études expérimentales et théoriques ont mis en évidence l'intérêt de la coalescence des îlots formés sur les surfaces métalliques [13, 17], ainsi la prédiction et le contrôle de la taille des îlots est d'une importance considérable pour les applications technologiques [18, 21].

Dans cet optique, dans le cas de $Pd_n/W(110)$, l'étude expérimentale par FIM a montré que l'énergie d'activation du mouvement de centre de masse croît en fonction de la taille de l'îlots [22]. Cependant une nucléation des adatoms est observée soit sous la forme de chaînes linéaires, soit sous forme d'îlots 2D. Une étude numérique en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité montre que les îlots $Ag_n/Ag(111)$ sont moins mobiles que s'ils sont dopés par des atomes Cl ($Ag_n; Cl_m/Ag(111)$) [23].

La croissance des petits îlots d'Au sur argent a fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales [24, 28].

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'effet de la taille et de la température sur le phénomène de coalescence ainsi que le changement de forme dans les systèmes $Au_n; Au_m/Ag(110)$. La stabilité de ces îlots sera aussi étudiée vers la fin de ce dernier chapitre. La croissance des petits îlots d'Au sur argent a fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales.

6.2 Étude statique et dynamique de diffusion système : $Au_{\sim n}/Ag(110)$

Dans cette section, nous nous sommes concentrés sur l'évolution dynamique des îlots Au_n ($n=15, \dots, 35$) sur un substrat de Ag (110) ainsi que leur stabilité pendant une durée de 10 ns et dans un intervalle de température de 300 K à 700 K. Les formes des îlots sont présentées dans le tableau 6.1.

6.2.1 Description du système $Au_{\sim n}/Ag(110)$

Nous avons formé un substrat de type (110) contenant dix couches où chaque couche est formée de (20×20) atomes tout en tenant compte des conditions décrites dans le paragraphe (5.3). Les îlots 2D sont formées en plaçant plusieurs adatoms sur des sites d'adsorption

adjacents sur la surface (110). L'optimisation géométrique et énergétique est réalisée à 0 K en minimisant l'énergie par l'utilisation du gradient conjugué et en relaxant la structure pendant 40 ps.

6.2.2 Étude statique des îlots

Dans un premier temps, une étude énergétique a été réalisée par la méthode de l'atome entourée (EAM) sur le calcul des énergies de formation et des énergies d'adsorption pour des îlots de différentes tailles du système $Au_{\sim n}/Ag(110)$ (avec $15 < n < 35$) à température 0 K.

L'énergie d'adsorption E_{ads} est calculée par la formule suivante :

$$E_{ads} = E_{tot}(0) - E_{tot}(n) \quad (6.1)$$

où $E_{tot}(0)$ est l'énergie totale du système sans l'adatome, et $E_{tot}(n)$ est l'énergie de la totale avec l'îlot.

Après l'adsorption des adatoms sur la surface libre, des îlots de différentes tailles se forment, dans leur stabilité est assuré par la formation de liaisons latérales.

Alors que l'énergie de formation E_f est calculée via l'équation :

$$E_f = E_{tot}^* - E_{tot}(n) \quad (6.2)$$

où E_{tot}^* est l'énergie du système contenant leur substrat avec des adatoms isolés (n adatoms d'îlots).

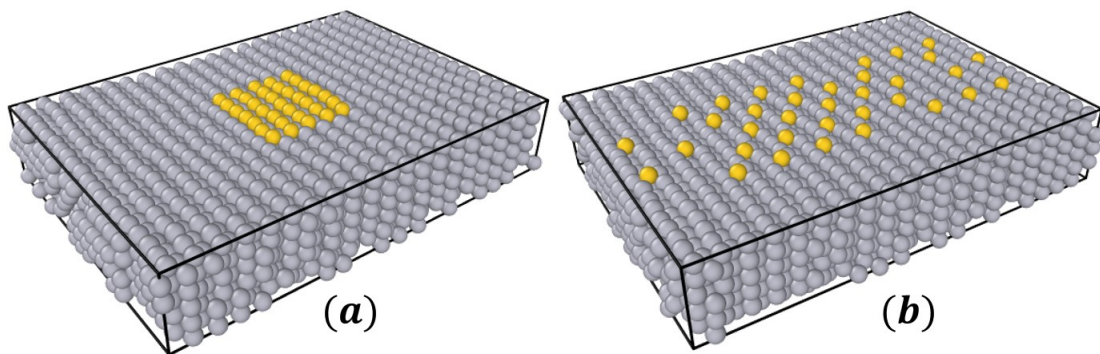


Figure : 6.1 – Présentation du système $Au_{35}/Ag(110)$ (a) 35 adatoms d'or forme un îlot, (b) 35 adatoms isolés.

Tableau 6.1 – Représentation des énergies de formation et d'adsorption des îlots de tailles différentes pour le système $Au_{\sim n}/Ag(110)$ ($n=15$ à 35).

System							
	n=15	n=18	n=20	n=21	n=24	n=30	n=35
énergie d'adsorption(eV)	58.07	69.26	76.91	81.26	92.85	115.58	134.91
énergie de formation (eV)	3.48	3.52	4.39	5.15	5.98	7.19	8.17

D'après les résultats présentés dans le tableau 6.1, nous pouvons remarquer que les énergies de formation et d'adsorption augmentent proportionnellement avec l'augmentation de la taille de l'amas. Pour chaque taille, l'énergie d'adsorption est supérieure à celle de formation, ce qui s'explique par l'interaction attractive des adatoms de l'îlot avec le substrat. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres résultats dans la littérature en particulier ceux concernant les systèmes $Zr_{\sim n}/Zr(0001)$ et $Pt_{\sim n}/Pt(111)$ [29][30].

6.2.3 Étude dynamique

En deuxième temps, on étudie la dynamique du système $Au_{\sim n}/Ag(110)$ à différentes températures. Pour analyser la stabilité des îlots, nous avons calculé leur durée de vie définie comme étant le temps pendant lequel l'îlot conserve sa forme initiale. Autrement dit c'est le temps nécessaire pour observer la première désintégration de l'îlot.

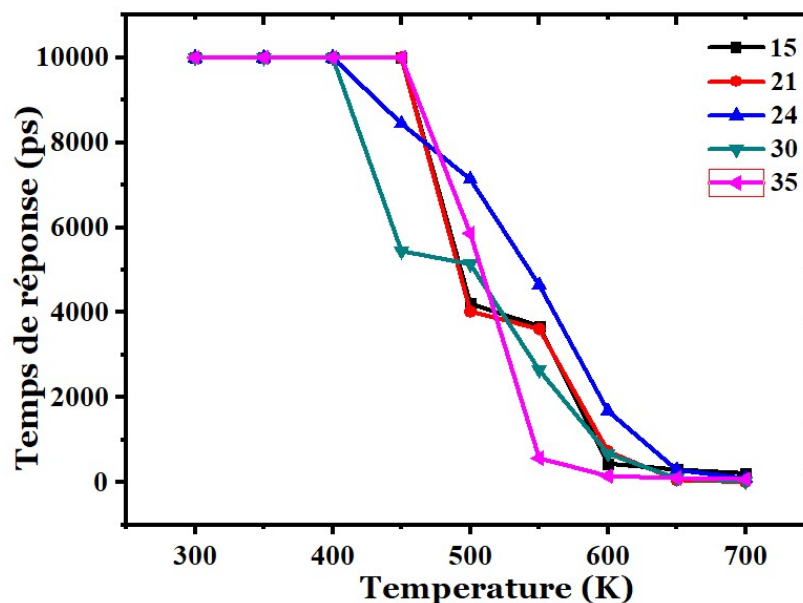


Figure : 6.2 – Durée de vie de l'îlot à différentes tailles.

La figure 6.2 représente la durée de vie pour les différentes tailles des îlots considérées. On remarque que pour les basses températures (≤ 400 K), tous les îlots ont une résistance élevée contre la dissociation et qui dure au-delà de 10 ns. Lorsque la température augmente, nous observons une réduction dans le temps écoulé pour que la première désintégration ait lieu. Lorsque la température dépasse 650 K cette désintégration devient imminente et instantanée ce qui explique pourquoi toutes les courbes dans la figure 6.2 se coïncident (quelque soit la taille de l'îlot). Cette dernière remarque est due à l'augmentation significative de l'agitation thermique notamment perpendiculairement au canal dans le substrat Ag(110).

La température est un facteur clé dans l'activation de la diffusion de surface et son processus d'attachement / détachement pour un adatome d'un îlot. De plus, chaque taille de l'îlot correspond à une température de naissance de ces processus. A titre d'exemple, le cas d'un îlot de taille 15 adatoms correspond à 400 K et le cas d'un îlot de taille 35 adatoms correspond à 650 K.

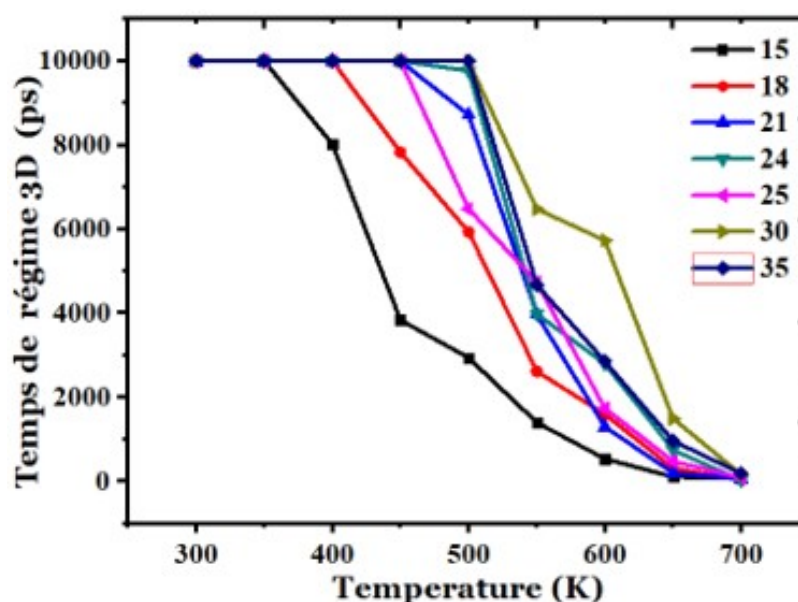


Figure : 6.3 – Évolution dans le temps de la réponse du régime 3D des îlots en fonction de la température à différentes tailles de cluster.

La figure 6.3 montre la variation du temps de réponse pour le régime de 3D (mode de croissance 3D) des différentes tailles d'îlots en fonction de la température. On remarque que plus la taille de l'îlot est grande, plus la température de déclenchement de la diffusion 3D est élevée (C15 et C18 correspondent à une température de 400 K, C21, C24 et C25 le début de diffusion est remarqué à 450 K et pour les C30 et C35 la diffusion naît à 500 K). Pour toutes les tailles, le temps du mode 3D montre une diminution lors de l'augmentation de la température et disparaît presque à 700 K.

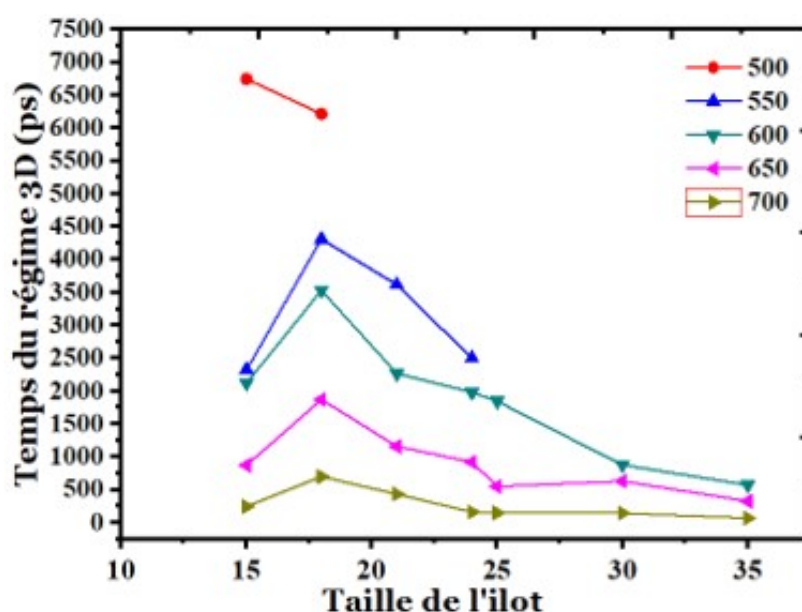


Figure : 6.4 – Évolution temporelle du mode 3D selon la taille du cluster à différentes températures (en K).

La figure 6.4 illustre le comportement du temps de réponse pour régime 3D en fonction de la taille de l'îlot à différentes températures. A $T=700$ K, le mode 3D est atteint rapidement et le temps de réponse augmente au fur et à mesure que la température diminue. Le même profil est observé pour 600 et 650 K avec un décalage temporel.

Pour 500 et 550 K, un régime 3D est apparu pour les petits clusters entre 15 et 20 adatoms. Au-delà de cette dernière taille, le régime 3D n'est pas atteint (disparition totale). On peut donc conclure que le régime 3D n'apparaît pas pour les petits îlots à basses températures..

D'après les résultats obtenus, on montre que pour les basses températures (≤ 500 K), le mécanisme de diffusion n'est pas activé, tandis qu'au-delà de cette température, les îlots évoluent et effectuent une transformation de formes 2D à 3D à travers plusieurs processus de diffusion comme nous le montrerons ci-dessous. Mais à haute température (> 650 K), la désintégration des îlots est inévitable; c'est la raison pour laquelle on s'est limité dans cette étude à une gamme de température entre 500 et 650 K.

6.3 Étude du phénomène de transition 2D à 3D

Dans cette partie de ce chapitre, nous allons essayer d'établir le lien entre le phénomène de transition 2D vers 3D et la barrière d'énergie (ES) au voisinage d'une marche lors de la diffusion des îlots pour différente taille Au_n ($n=15, \dots, 35$) sur Ag(110), ce qui peut expliquer le mode suivi par lors de la croissance.

6.3.1 Barrière Ehrlich-Schwoebel (ES)

Avant d'entamer ce paragraphe nous rappelons que les modes de croissance des couches minces ont été définie précédemment dans (chap. 1 paragraphe 1.3). Lors de la diffusion les adatoms rencontrent des anomalies qui peuvent exister sur la surface. Parmi ces défauts surfaciques on cite les marches qui jouent un rôle très important dans le choix du mode de croissance qui sera suivi. Lorsque l'adatome rencontre une marche il peut soit l'incorporer soit la dépasser selon plusieurs mécanismes de diffusion (Fig.6.5).

L'adatome descend de la surface supérieure vers la surface inférieure par :

- a) Un saut direct au long du canal,
- b) Un saut direct à travers le canal,
- c) Un échange au long du canal,
- d) Un échange à travers du canal.

L'adatome remonte de la surface inférieure vers la surface supérieure par :

- e) Un saut au long du canal,
- f) Un saut à travers le canal.

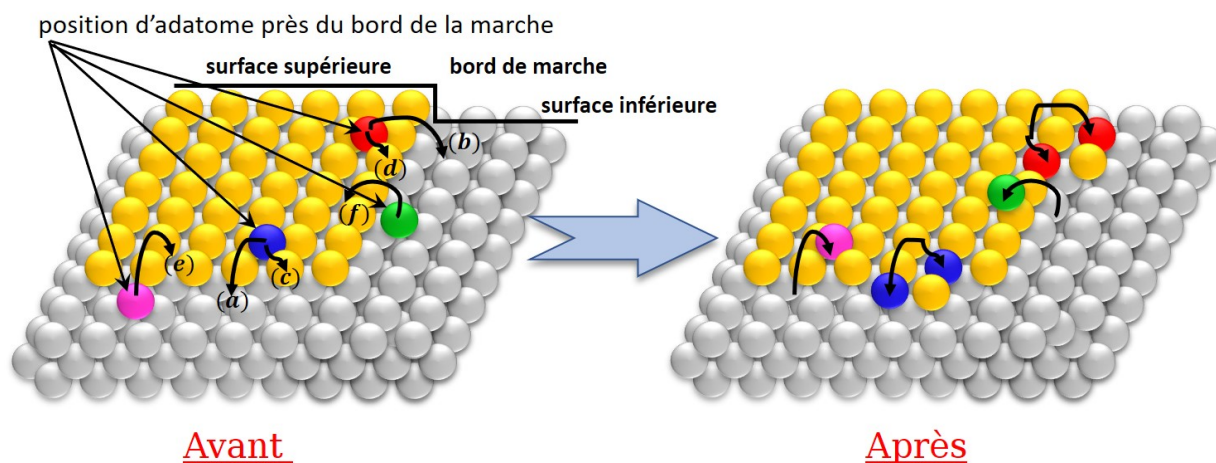


Figure : 6.5 – Positionnement des quatre adatoms au voisinage d'une marche. Les atomes en jaune constituent la surface supérieure de la marche. La surface représentée est de type (110).

En 1966, Ehrlich et Hunda [31] ont mené une étude expérimentale, sur le tungstène (W), et ils ont déduit que les adatoms ne descendaient pas facilement par les bords de marche et qu'ils étaient réfléchis au niveau des bordures des marches descendantes (Fig.6.6).

La présence de la marche dans une surface est caractérisée par la présence d'une barrière de potentiel additionnelle appelée la barrière de Ehrlich-Schwoebel (ES)[31][32]. Cette barrière

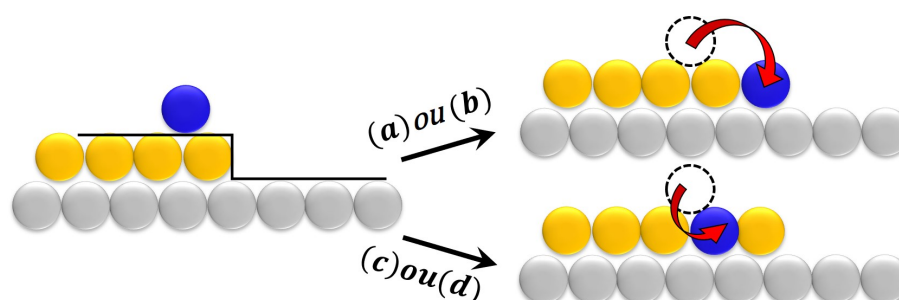


Figure : 6.6 – Passage d'un adatome de la surface supérieure à la surface inférieure au voisinage d'une marche. (a) diffusion via un saut direct au long du canal. (b) diffusion via un saut direct à travers le canal, (c) diffusion via échange au long du canal, (d) diffusion via échange à travers le canal.

est définie comme étant l'énergie nécessaire pour que l'adatome traverse la marche et passer de la surface supérieure à la surface inférieure (Fig.6.7).

Cette barrière influence considérablement sur le mode de croissance d'une couche mince déposé sur une surface métallique, d'une manière que si elle existe, elle favorise un mode de croissance à trois dimensions (3D). Par contre, si elle est absente ou négative, on peut prévoir un mode de croissance de type couche-par-couche. Dans le cas inverse (Fig.6.7c,d) elle favorise la transition en mode 3D, c.à.d. mode de croissance à trois dimensions (3D).

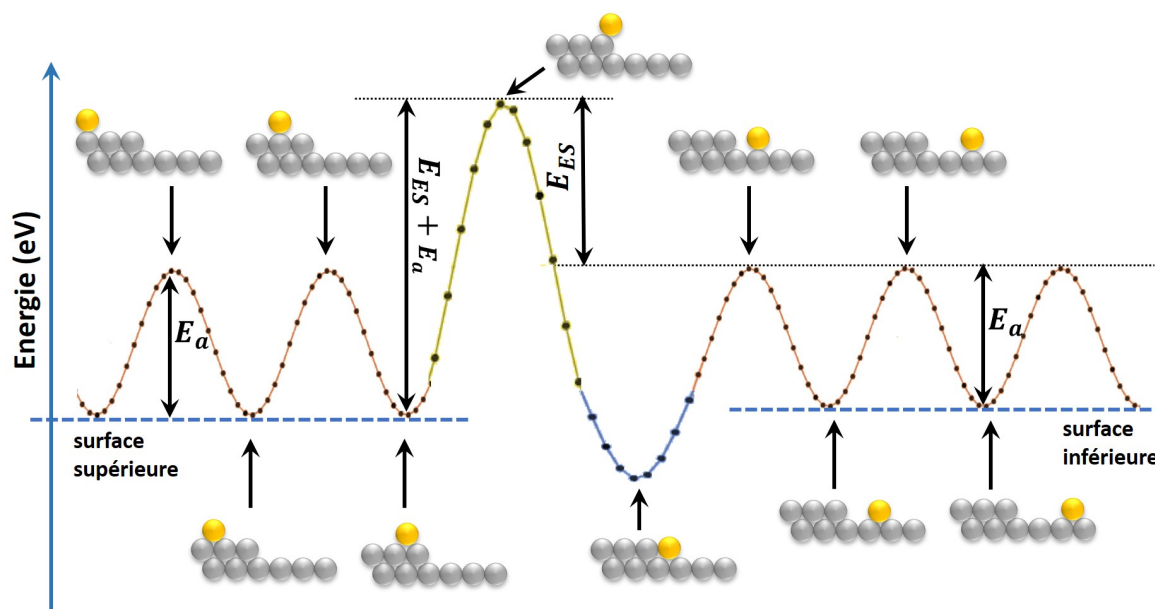


Figure : 6.7 – Profil énergétique et structure atomique le long de la voie de diffusion d'un adatome franchissant une marche pour descendre d'un terrasse supérieure vers la terrasse inférieure (Profil énergétique de la barrière de potentiel appelée Ehrlich-Schwöebel (ES)).

Dans le tableau 6.2, nous résumons toutes les valeurs énergétiques qui seront nécessaires

afin de mieux comprendre le comportement des îlots.

Tableau 6.2 – Barrières de diffusion dans le canal (IC) et cross-canal (CC) de différents processus se produisant pour un adatom sur une surface (110); énergie d'activation E_a , énergie d'échange E_{ex} et énergie d'Ehrlich-schwoebel (E_s, E_{sex})(en eV).

Systeme	Eex		E_{ex}	Es		Esex	
	IC	CC		IC	CC	IC	IC
Au/Au	0.25; (0.27 ^a 0.28 ^a)	0.62	0.46(0.42 ^e)	0.22	0.22	0.17	0.18
Ag/Ag	0.31; (0.38 ^b 0.38 ^c)	0.78	0.31(0.38 ^e)	0.18	0.19	0.17	0.19
Au/Ag	0.30; 0.25 ^d	1.21	0.35	0.20	0.20	0.19	0.21
Ag/Au	0.26; (0.27 ^e)	1.25	0.52	0.18	0.21	0.18	0.18

^a[33], ^b[19], ^c[34], ^d[35], ^e[36].

Le premier énoncé que l'on peut tirer du tableau 6.2 est l'effet de la surface anisotrope sur l'énergie de diffusion. On peut remarquer que pour les différents processus de diffusion à travers le canal croisé, est plus important en énergie que celui de diffusion en canal.

Dans les systèmes homogènes Au/Au et Ag/Ag sur la surface (110), l'activation des adatoms suivant le canal IC ayant respectivement les barrières de diffusion de 0.25 eV et de 0.31 eV, ces valeurs pour CC sont respectivement de 0.62 eV et 0.78 eV. Selon l'activation énergétique pour les systèmes hétérogènes, nous concluons que la diffusion CC (1.21 eV pour Au/Ag et 1.25 eV pour Ag/Au) est énergétiquement très expansive que celles de IC (0.30 eV pour Au/Ag et 0.26 eV pour Ag/Au). On remarque que la barrière de *Schwoebel* pour le mécanisme de saut direct est comparable pour les différents systèmes.

Dans ce qui suit, nous avons essayé d'établir le lien entre la barrière (ES) au voisinage d'une marche et le mode de croissance correspondant lors de la croissance d'une couche mince.

6.3.2 Résultats et discussion

Dans cette section, nous nous sommes concentrés sur l'évolution dynamique des îlots Au_n ($n = 15, \dots, 35$) sur Ag (110) pendant un temps de 10 ns à différentes températures de 300 à 700 K et ayant différentes formes (voir le tableau 6.1). Les résultats obtenus ont montré que pour les basses températures (≤ 500 K), le mécanisme de diffusion n'est pas activé, tandis qu'au-delà de cette température, nous avons constaté que les îlots évoluent des formes 2D à 3D à travers plusieurs processus. Mais à haute température (> 650 K) on a remarqué que les îlots ne peuvent pas s'échapper à leur désintégration; c'est ce qui nous a poussé de limiter cette étude dans la gamme 500 K et 650 K.

6.3.2.1 Résultats de diffusion par simulation

La figure 6.8, présente un exemple de ces processus pour un cluster Au_{15} à température 550 K. On observe sur cette figure qu'un adatome est détaché de l'îlot Au_{15} par un simple saut à $t = 68$ ps (Fig.6.8a), puis il effectue un échange avec un adatome du substrat (Fig.6.8b).

Au cours de cette évolution à l'instant $t=63$ ps, nous remarquons que la structure a subi une transition de 2D à 3D conduisant à la formation d'un dimère hétérogène à $t=183$ ps (Fig.6.8c). Cette transition se produit afin d'obtenir un trimère 3D linéaire hétérogène le long du canal qui reste stable.

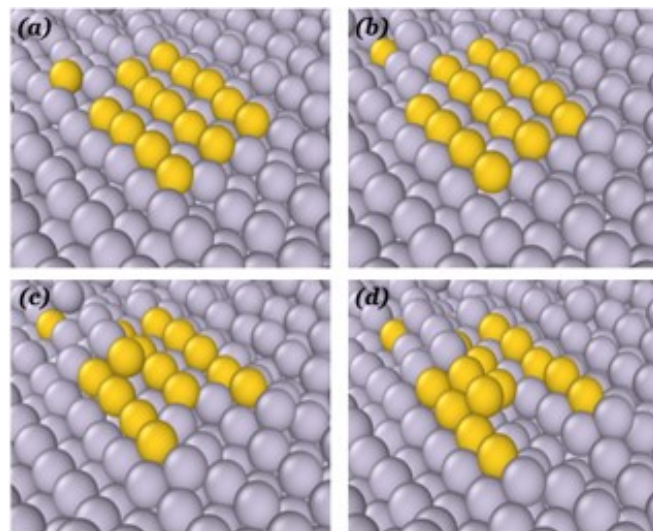


Figure : 6.8 – *Evolution dynamique d'un îlot de forme $Au_{15}/Ag(110)$ à 550 K.*

La figure 6.9 montre l'évolution dynamique de l'îlot $Ag(110)$ sur $Ag(110)$ à 650 K. Cet îlot a commencé sa diffusion par le processus de détachement puis l'échange avec un adatome du substrat (Fig.6.9a) (après quelques nanosecondes). A cette température, nous remarquons une transition 2D à 3D via la formation d'un dimère homogène à l'instant $t = 47$ ps (Fig.6.9b), suivie de la formation de deux trimères hétérogènes (Fig.6.9c), et enfin une structure 3D composée de 9 adatoms hétérogènes qui reste stable pendant l'évolution jusqu'à 100 ps (Fig.6.9d).

La figure 6.10 présente l'évolution dynamique de l'îlot $Au_{21}/Ag(110)$ à 600 K. Pour cet cluster, un adatome du substrat déclenche la transition 3D au temps $t = 74$ ps (Fig.6.10b) en sautant sur l'îlot, puis un autre adatome rejoint le premier pour former un dimère hétérogène sur une durée de $t = 210$ ps (Fig.6.10c) le troisième adatome rejoint à nouveau ce dimère pour obtenir un trimère linéaire le long du canal (forme stable) à l'instant $t = 469$ ps (Fig.6.10d). Ces résultats concordent bien avec plusieurs études théoriques et expérimentales consacrées à l'étude des stabilités de la forme des îlots [24]. En effet, T. Y. Fu et al. mis en évidence dans les îlots du système Pd sur la surface W (110) que l'îlot de Pd (8 adatoms) peut former des îlots stables 1D ou un îlot 2D compact [27].

La figure 6.11 montre l'évolution dynamique de l'îlot $Au_{30}/Ag(110)$ à 650 K. Après une durée de $t = 66$ ps ce cluster démarre la diffusion par transition 3D avec 3 adatoms hétérogènes juste à l'instant $t=132$ ps (Fig.6.11b). On observe ensuite la formation d'un tétramère linéaire 3D homogène à $t=184$ ps (Fig.6.11c) déclenché par activation thermique. Nous re-

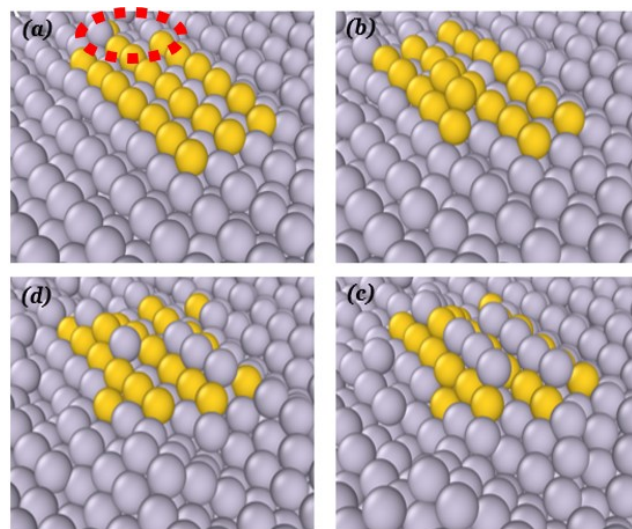


Figure : 6.9 – *Evolution dynamique d'un îlot $Au_{21}/Ag(110)$ à 650 K : a) échange avec adatom du substrat, b) transition 2D à partir de 3D et formation de dimère homogène, c) formation de deux trimères hétérogènes et d) formation d'un îlot hétérogène de 9 adatoms.*

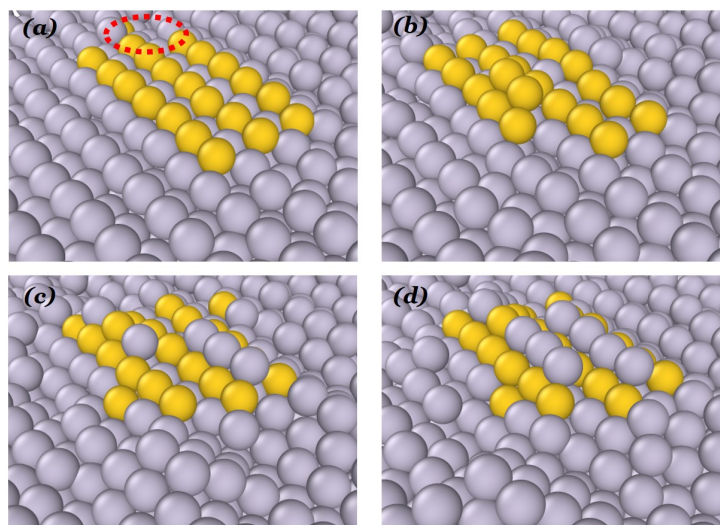


Figure : 6.10 – *Evolution dynamique d'un îlot $Au_{24}/Ag(110)$ à 600 K.*

marquons que cette structure a une forme stable comme déjà vu et suggéré par Sbiaai et al. [37]. Enfin, un dimère de substrat a sauté pour former la structure 3D finale (Fig.6.11.d).

La figure 6.11 présente la durée de stabilité des îlots 2D en fonction de la taille du cluster et de la température. Nous pouvons observer à partir de la figure 6.12a, que pour les basses températures (450 et 500 K), la durée de stabilité augmente en augmentant la taille des îlots, tandis que, pour des températures plus élevées, elle montre une légère diminution suivie d'une augmentation. Toutes les courbes ont tendance à se saturer pour donner un cluster plus grand, ce qui suggère que plus le cluster est grand, plus il est stable.

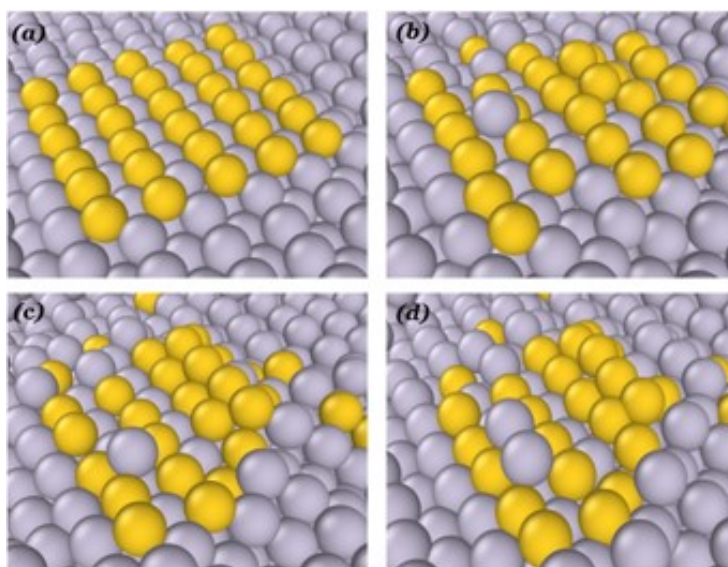


Figure : 6.11 – Evolution dynamique d'un îlot $\text{Au}_{30}/\text{Ag}(110)$ à 650 K.

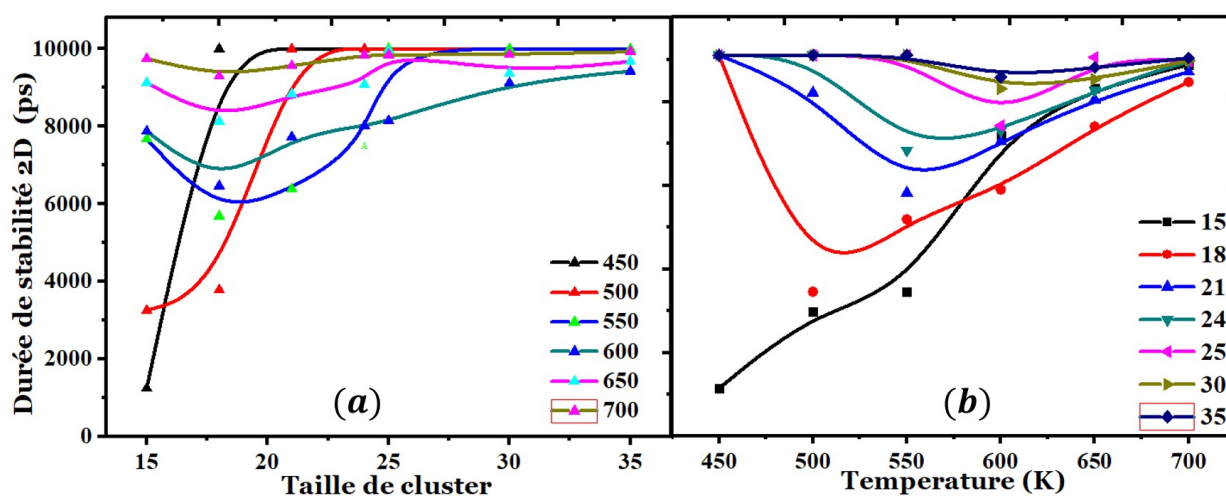


Figure : 6.12 – Représente l'étude statistique de la stabilité des îlots 2D : a) selon la taille du cluster, b) selon la température.

La figure 6.12(b) montre le temps de stabilité en fonction de la température pour différentes tailles de cluster. On peut déduire que C15 réalise une augmentation quasi linéaire proportionnelle à l'augmentation de la température. Les autres tailles présentent une concavité significative, avec un minimum qui se déplace vers des températures plus élevées et perd son intensité pour les clusters de taille plus grandes.

6.3.2.2 Taux de croissance τ_{3D} et τ_{2D}

Plusieurs techniques de croissance épitaxiale ont été développées, chacune de ces techniques se caractérise par son mode de fonctionnement ainsi que la nature du milieu en contact avec le substrat utilisé, selon l'étude effectuée dans ce travail nous définissons deux taux de croissance :

- Le taux de croissance d'un îlot en 3D exprimé par le rapport

$$\tau_{3D} = \frac{N_{3D}}{N_n} \times 100$$

avec N_{3D} le nombre d'adatoms passe à 3D et N_n le nombre d'adatoms constituant l'îlot (taille du cluster).

- Le taux de croissance d'un îlot en 2D (le taux de croissance d'un îlot par attachement) qui est défini par le rapport

$$\tau_{2D} = \frac{N_{2D}}{N_n} \times 100$$

avec N_{2D} le nombre d'adatoms attachés au cluster en 2D et N_n la taille du cluster.

Le résultat ci-dessous décrit l'évolution des deux paramètres : Le taux de croissance d'un îlot en 3D défini par τ_{3D} et le taux de croissance d'un îlot par attachement qui est défini par le rapport τ_{2D} qui explique d'un côté l'effet du mode 3D sur la croissance des couches minces.

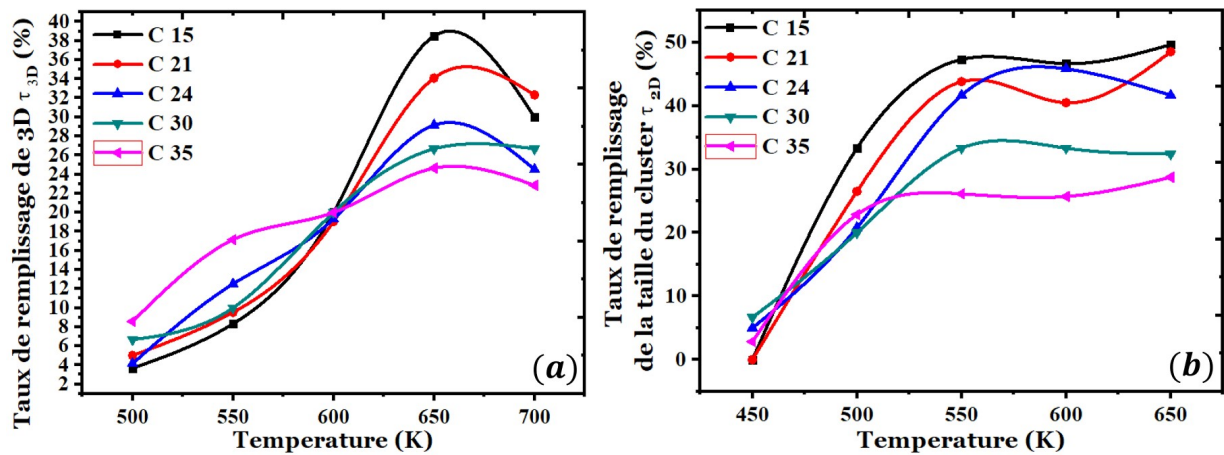


Figure : 6.13 – Représentent l'évolution du taux de croissance d'un îlot :a) taux τ_{3D} de l'îlot 3D ; b) taux τ_{2D} d'attachement 2D .

La figure 6.13a, représente le taux de croissance 3D en fonction de la température pour différentes tailles de cluster. On peut distinguer deux régimes. En dessous de 600 K, le taux τ_{3D} diminue avec la taille de l'îlot qui favorise la croissance 3D. De plus, en comparant les courbes de C24 (de forme rectangulaire) avec celle de C30 (adatoms carrés), nous pouvons suggérer que la forme de l'îlot joue un rôle important dans la détermination du mode de

croissance. A température 600 K, le cluster C15 présente le pourcentage le plus élevé du taux de croissance 3D, avec près de 50% d'adatoms de l'or forment le cluster d'origine et 50% d'adatoms séparés du substrat. Cependant, le plus grand îlot C30 présente le taux τ_{3D} le plus bas avec 67% d'adatoms Au de l'îlot et 33% d'adatoms de substrat. Par conséquent, nous pouvons suggérer que la forme rectangulaire des îlots favorise également la croissance 3D au-dessus de 600 K par des mécanismes d'échange entre les adatoms Au et Ag du substrat.

La figure 6.13b montre l'évolution du rapport d'attachement τ_{2D} en fonction de la température pour différentes tailles de grappe. Pour C15 et C21, le maximum de τ_{2D} est atteint à 550 K. Pour C24 et C30, la fixation maximale est obtenue pour 600 K. C35 affiche un maximum à 650 K. Au-dessus de cette température, le système se désintègre complètement en raison d'une forte activation thermique. Par conséquent, le cluster de grande taille résiste plus longtemps devant l'îlot de petite taille.

6.4 Etude de la coalescence pour les systèmes Au_{15} ; $Au_{2-9}/Ag(110)$

Dans cette partie du présent travail, nous nous concentrons sur la coalescence des îlots de différentes tailles. Nous suivrons l'évolution dynamique de deux îlots pendant une période de 30 ns à différentes températures variant entre 300 K et 700 K. Nous considérons un petit îlot dont le nombre des adatoms varie de 2 à 9 adatoms déposé au voisinage d'un îlots de grande taille formé de 15 adatoms.

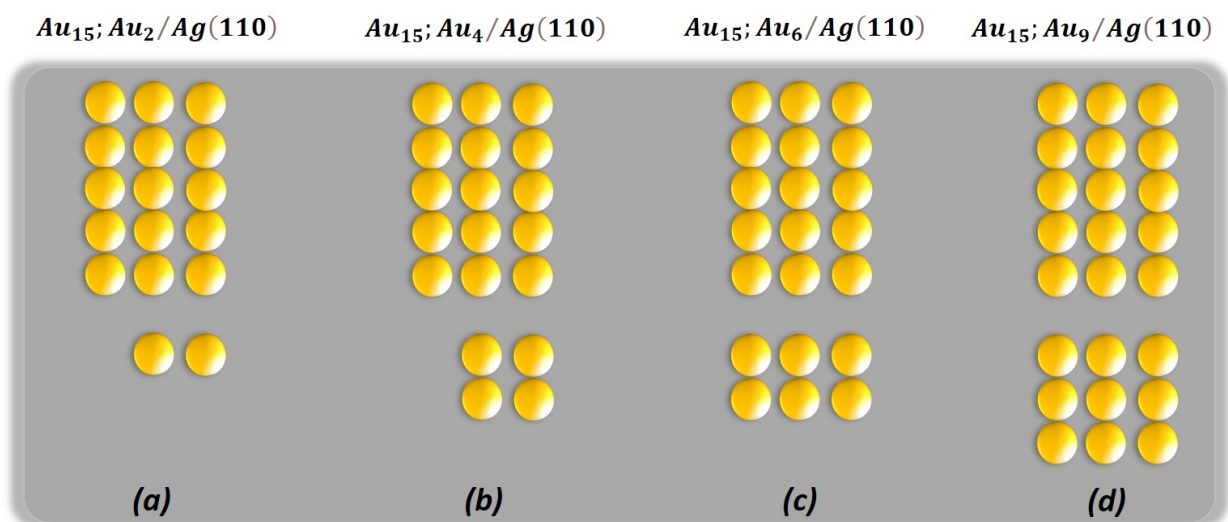


Figure : 6.14 – Schéma montrant les différentes structures pour les systèmes : a) ($Au_{15}; Au_2/Ag(110)$), b) ($Au_{15}; Au_4/Ag(110)$); c) ($Au_{15}; Au_6/Ag(110)$); d) ($Au_{15}; Au_9/Ag(110)$).

6.4.1 Résultats de la simulation

Dans la suite nous représentons l'évolution dynamique de deux îlots de forme :

- $Au_{15}; Au_2/Ag(110)$ à la température 550 K,
- $Au_{15}; Au_4/Ag(110)$ à la température 500 K,
- $Au_{15}; Au_6/Ag(110)$ à la température 650 K,
- $Au_{15}; Au_9/Ag(110)$ à la température 500 K.

Le choix de ces températures est gouverné par l'apparition significative des événements statistiques stimulés par l'activité thermique de chaque système.

La figure 6.15 présente un exemple de l'évolution dynamique de deux îlots ($Au_{15}; Au_2/Ag(110)$) à 550 K. Nous avons observé que C15 favorise la dissociation du petit cluster Au_2 en deux adatoms, l'un s'attache au cluster mère C15 (coalescence partielle) (Fig.6.12b) tandis que l'autre adatome s'éloigne du gros cluster par des mécanismes de diffusion le long du canal ou d'échange. Au cours de cette évolution, nous avons remarqué une transition géométrique de 2D à 3D permettant la formation d'un trimère homogène linéaire au niveau de la deuxième couche (Fig.6.15c,d).

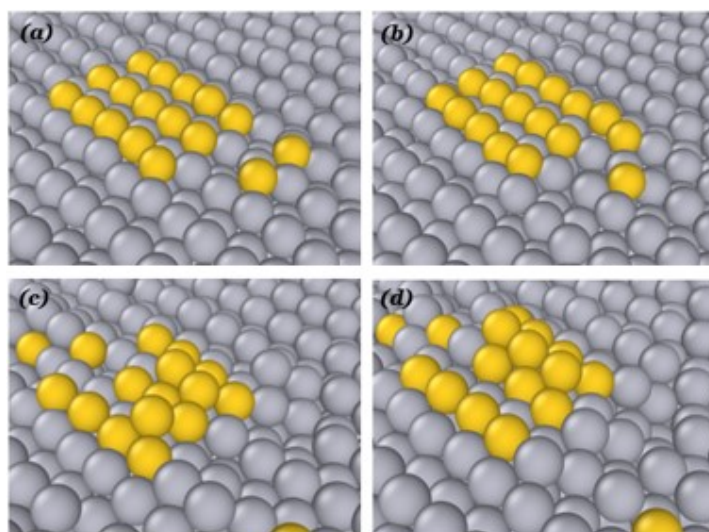


Figure : 6.15 – Évolution dynamique du système ($Au_{15}; Au_2/Ag(110)$) à 550 K.

La figure 6.16 décrit l'évolution dynamique de deux îlots de forme ($Au_{15}; Au_2/Ag(110)$) à $T=500$ K. Nous avons remarqué que les deux îlots sont reliés par l'attraction d'un dimère du tétramère (Fig.6.16.(b)). On obtient alors une coalescence homogène (Fig.6.16c). Au cours de cette évolution par des mécanismes d'échange, le système arrive à un îlot 2D (Fig.6.16d).

La figure 6.17 illustre un exemple de l'évolution dynamique de deux îlots de forme ($Au_{15}; Au_6/Ag(110)$) à 650 K (Fig.6.17a). Nous avons observé que le petit îlot C6 se désintègre alors que le grand îlot se transforme en géométrie 3D par un adatome faisant un saut direct (Fig.6.17b) avec une énergie d'ordre de 0.18 eV en IC et 0.21 eV en CC (voir 6.2). ce dernier mécanisme est dû

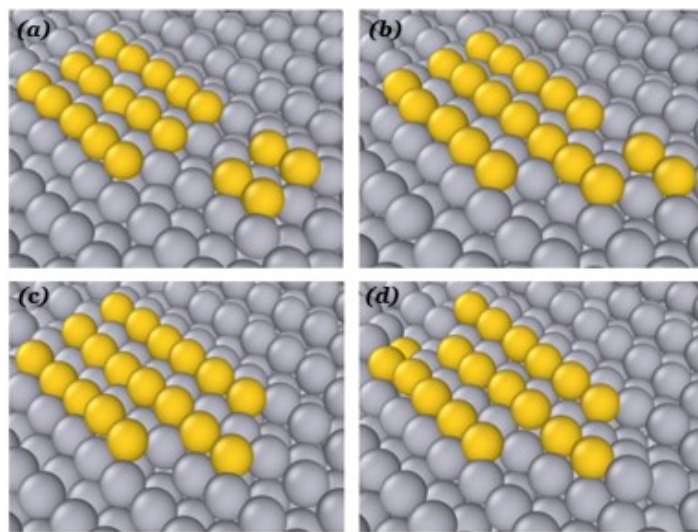


Figure : 6.16 – *Evolution dynamique du système $(Au_{15}; Au_4/Ag(110))$ à 500 K.*

à l'augmentation de l'activité thermique. Ce dernier mécanisme est dû à l'augmentation de l'activité thermique qui déclenche le processus de détachement puis l'ascendante de l'adatom de la surface inférieure vers la surface supérieure. En effet que le site atteint par l'adatom sur la terrasse inférieure est plus coordonné que les sites de la terrasse supérieure [38]

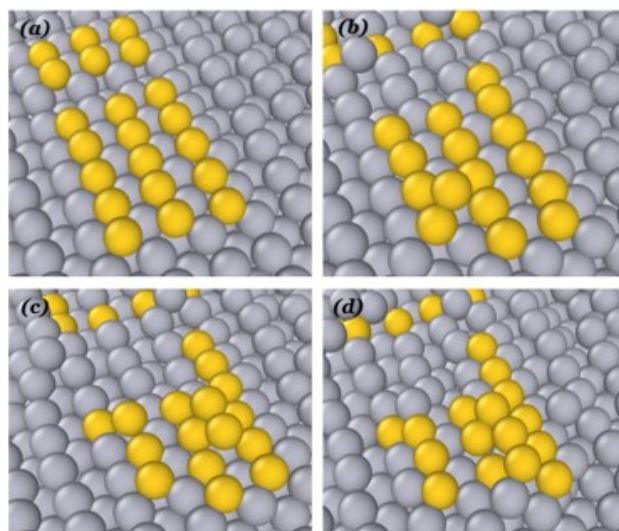


Figure : 6.17 – *Evolution dynamique du système $(Au_{15}; Au_6/Ag(110))$ à 650 K.*

La figure 6.18 correspond à l'évolution dynamique de deux îlots de forme $(Au_{15}; Au_9/Ag(110))$ à 500 K (Fig.6.18a). Nous constatons que la diffusion a commencé par un détachement d'un adatom de la plus grande grappe C15 suivie d'une fixation au plus petit cluster C9. Cela s'accompagne d'une apparition du régime 3D pour C9 via un saut d'échange (Fig.6.18.(b)). Au cours de cette évolution, le plus grand cluster subit également une transition vers le régime 3D par un saut similaire (Fig.6.18c). D'autres processus de saut contribueront à la formation

d'un seul cluster plus grand contenant 24 adatoms (Fig.6.18d).

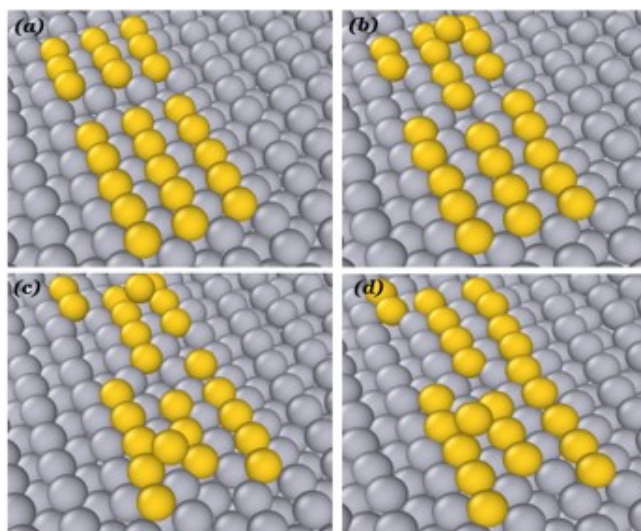


Figure : 6.18 – *Evolution dynamique du système $(Au_{15}; Au_9/Ag(110))$ à 500K*

6.4.2 Discussion du résultat

Nous avons calculé le temps de réponse de ces îlots en faisant le même type de calcul fait pour le cas des clusters simples (nous rappelons que le temps de réponse est définie comme le temps nécessaire pour déclencher la diffusion).

La figure 6.19 présente le temps de réponse des différents mélanges des îlots (îlots complexes avec plusieurs attaches 2, 4, 6 et 9) ainsi que celui correspondant au C15 simple pour la comparaison. On remarque que le cluster C15 est plus stable lorsqu'il est isolé qu'attaché à des petits clusters. A partir de ces résultats de figure 6.19 on constate d'une part que plus la taille de deuxième îlot est grande plus le temps de réponse dure longtemps. Puis une décroissance progressive se déclenche avant qu'ils n'atteignent leur stabilité en fonction de l'évolution de la température. Pour C15+9, C15+6 et C15+4, les mécanismes de diffusion sont déclenchés à 450 K ou le temps de réponse commence à diminuer. Cependant, dans le cas de C15+2, ces mécanismes ont commencé à 350 K.

Les figures 6.19a,b représentent le temps de réponse du régime 3D des îlots avec des attachements allant de 2 à 9 adatoms. Il est démontré que le régime 3D résiste en augmentant le nombre d'adatoms attachés. Nous pouvons voir sur la figure 6.19b qu'il est facile de former le mode 3D à 700K, confirmé par le court temps nécessaire pour former ce régime et qui est d'environ 500 ps. Ce temps de réponse augmente en diminuant la température pour les différents types des mécanismes de diffusion mentionnés ci-dessus. Cet effet doit être lié à la barrière d'Ehrlich- Schwobel (EES) qui peut être facilement surmontée à des températures

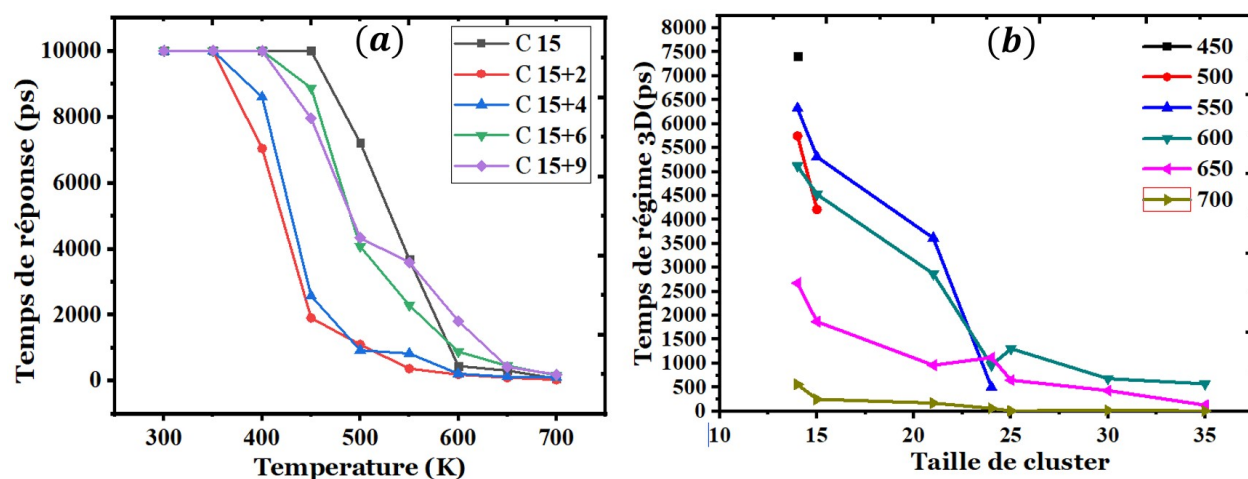


Figure : 6.19 – Temps de réponse : (a) en fonction de la Temp. (b) en fonction de la taille

élevées.

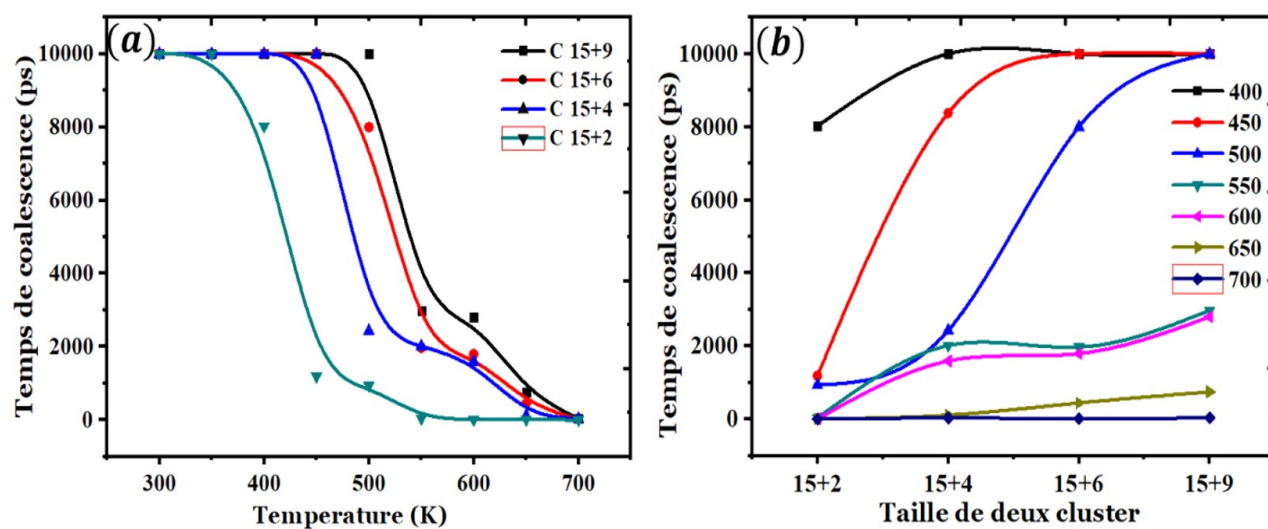


Figure : 6.20 – Représente l'évolution du temps de réponse de la coalescence de deux îlots (a) en fonction de la température et (b) en fonction de la taille.

L'étude de coalescence nous a conduit à approfondir notre étude et à vérifier un temps caractéristique de coalescence en fonction des différents paramètres. Les figures 6.20a,b représentent cette durée (qui est définie comme étant le temps écoulé avant que les deux groupes entrent en contact) en fonction de la température et de la taille du système. On peut en déduire que la durée de coalescence dépend de la taille du cluster. En effet, la coalescence dure plus longtemps pour les clusters adsorbés plus grand. Cet effet est accéléré par l'augmentation de la température qui suggère que l'agitation thermique joue un rôle majeur dans les processus de dissociation / réassociation nécessaires au phénomène de coalescence

6.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de la température et de la taille des ilots du système $Au_n; Au_m/Ag(110)$ sur la coalescence de ces ilots et leurs stabilités. L'analyse des résultats trouvés à l'aide de la simulation par la méthode dynamique moléculaire montre qu'en diffusion de métal sur métal, la descente de la surface supérieure vers la surface inférieure est généralement plus facile que la diffusion ascendante, ceci s'explique par le fait que le site atteint par l'adatome sur la terrasse inférieure est plus coordonné que les sites de la terrasse supérieure. Alors, de sorte qu'il y a un gain d'énergie dans le mouvement descendant.

L'évolution dynamique de notre système en question montre que la température a un effet considérable sur le phénomène de croissance via la transition 2D vers 3D pour les ilots de grandes tailles. Par contre la croissance des ilots de petites tailles est gouvernée par le phénomène de coalescence. De plus, en ce qui concerne la durée de vie de chaque taille, nous avons constaté que la coalescence entre les grands ilots dure plus longtemps que les plus petits ilots. Ce phénomène est accéléré par l'augmentation de la température qui suggère que l'agitation thermique sert à activer les processus de dissociation / réassociation nécessaires au phénomène de coalescence.

Références

- [1] S. Granneman, E. Petfalski, and D. Tollervy, **“A cluster of ribosome synthesis factors regulate pre-rRNA folding and 5.8 S rRNA maturation by the Rat1 exonuclease”**. (*EMBO J. vol. 30, no. 19, pp. 4006–4019, 2011*), [https://doi : 10.1038/emboj.2011.256](https://doi.org/10.1038/emboj.2011.256).
- [2] X. Yanjuan, W. Xiaochun, L. Dongfang, J. Xingyu, C. Weiguo, L. Zhiyuan, M. Yuan, Z. Weiya, and X. Sishen, **“Formation of rectangularly shaped Pd/Au bimetallic nanorods : evidence for competing growth of the Pd shell between the 110 and 100 side facets of Au nanorods”**. (*Nano Lett., vol. 6, no. 10, pp. 2290–2294, 2006*), [https://doi : 10.1021/nl061722c](https://doi.org/10.1021/nl061722c).
- [3] J. A. Venables and J. H. Harding, **“Nucleation and growth of supported metal clusters at defect sites on oxide and halide (001) surfaces”**. (*J. Cryst. Growth, vol. 211, no. 1, pp. 27–33, 2000*), [https://doi : 10.1016/S0022-0248\(99\)00837-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00837-4).
- [4] G. L. Kellogg, **“Field ion microscope studies of single-atom surface diffusion and cluster nucleation on metal surfaces”**. (*Surf. Sci. Rep., vol. 21, no. 1–2, pp. 1–88, 1994*), [https://doi.org/10.1016/0167-5729\(94\)90007-8](https://doi.org/10.1016/0167-5729(94)90007-8)
- [5] C. R. Henry, **“Catalytic activity of supported nanometer-sized metal clusters”**. (*ChemInform, vol. 31, no. 44, p. no-no, 2010*), [https://doi : 10.1002/chin.200044276](https://doi.org/10.1002/chin.200044276).
- [6] K. B. Gylfason, A. C. Fischer, B. Gunnar Malm, H. H. Radamson, L. M. Belova, and F. Niklaus, **“Process considerations for layer-by-layer 3D patterning of silicon, using ion implantation, silicon deposition, and selective silicon etching”**. (*J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom., vol. 30, no. 6, p. 06FF05, 2012*), [https://doi : 10.1116/1.4756947](https://doi.org/10.1116/1.4756947).
- [7] M. Shen, D. J. Liu, C. J. Jenks, P. A. Thiel, and J. W. Evans, **“Accelerated coarsening of Ag adatom islands on Ag (111) due to trace amounts of S : Mass-transport mediated by Ag-S complexes”**. (*J. Chem. Phys., vol. 130, no. 9, 2009*), [https://doi : 10.1063/1.3078033](https://doi.org/10.1063/1.3078033).
- [8] T. Kitajima, B. Liu, and S. R. Leone, **“Two-dimensional periodic alignment of self-assembled Ge islands on patterned Si(001) surfaces”**. (*Appl. Phys. Lett., vol. 80, no. 3, pp. 497–499, 2002*), [https://doi : 10.1063/1.1434307](https://doi.org/10.1063/1.1434307).
- [9] N. Motta et al., **“Role of patterning in islands nucleation on semiconductor surfaces”**. (*Comptes Rendus Phys., vol. 7, no. 9–10, pp. 1046–1072, 2006*), [https://doi : 10.1016/j.crhy.2006.10.013](https://doi.org/10.1016/j.crhy.2006.10.013).
- [10] H. El Azrak, A. Hassani, F. Eddiai, M. Dardouri, M. Monkade, A. Arbaoui, K. Sbiaai and A. Hasnaoui, **“Investigation of fcc and hcp island nucleated during homoepitaxial growth of copper by molecular dynamics simulation”**. (*Superlattices Microstruct., vol. 127, no. 2017, pp. 118–122, 2019*), [https://doi : 10.1016/j.spmi.2017.12.056](https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.12.056).

- [11] A. Hassani, H. El Azrak, F. Eddiai, M. Dardouri, A. Arbaoui, M. Monkade, K. Sbiaai, A. Tabyaoui and A. Hasnaoui, **“Statistical investigations of the film-substrate interface during aluminum deposition on Ni (111) by molecular dynamics simulation”**. (*Superlattices Microstruct.*, vol. 127, no. 111, pp. 80–85, 2019), [https://doi : 10.1016/j.spmi.2018.03.008](https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.03.008).
- [12] E. F. Kherbouche and R. Annou, **“Behavior of Cu and Ni clusters landing at grazing incidence on Ni (001) and Cu (001) surfaces : Molecular dynamics simulation”**. (*Comput. Mater. Sci.*, vol. 110, pp. 353–358, 2015), [https://doi : 10.1016/j.commatsci.2015.07.039](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.07.039).
- [13] S. Mahmoud, M. Trochet, O. A. Restrepo, and N. Mousseau, **“Study of point defects diffusion in nickel using kinetic activation-relaxation technique”**. (*Acta Mater.*, vol. 144, pp. 679–690, 2018), [https://doi : 10.1016/j.actamat.2017.11.021](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.11.021).
- [14] M. C. Marinica, F. Willaime, and N. Mousseau, **“Energy landscape of small clusters of self-interstitial dumbbells in iron”**. (*Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 83, no. 9, pp. 1–14, 2011), [https://doi : 10.1103/PhysRevB.83.094119](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.094119).
- [15] Y. Han, C. R. Stoldt, P. A. Thiel, and J. W. Evans, **“Ab Initio Thermodynamics and Kinetics for Coalescence of Two-Dimensional Nanoislands and Nanopits on Metal (100) Surfaces ”**. (*J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 38, pp. 21617–21630, 2016), [https://doi : 10.1021/acs.jpcc.6b07328](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07328).
- [16] W. C. Yang, M. Zeman, H. Ade, and R. J. Nemanich, **“Attractive Migration and Coalescence : A Significant Process in the Coarsening of $TiSi_2$ Islands on the Si(111) Surface”**. (*Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, no. 13, p. 4, 2003), [https://doi : 10.1103/PhysRevLett.90.136102](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.136102).
- [17] C. D. Van Sichen, **“Single Jump Mechanisms for Large Cluster Diffusion on Metal Surfaces”**. (*Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, no. 8, pp. 1574–1577, 1995), [https://doi : 10.1103/PhysRevLett.75.1574](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.1574).
- [18] E. Martínez and B. P. Uberuaga, **“Mobility and coalescence of stacking fault tetrahedra in Cu”**. (*Sci. Rep.*, vol. 5, no. V, pp. 1–5, 2015), [https://doi : 10.1038/srep09084](https://doi.org/10.1038/srep09084).
- [19] M. Dardouri, A. Hassani, A. Hasnaoui, A. Arbaoui, Y. Boughaleb, and K. Sbiaai, **“Kinetic Monte Carlo simulations of coverage effect on Ag and Au monolayers growth on Cu (110)”**. (*J. Cryst. Growth*, vol. 522, no. June, pp. 139–150, 2019), [https://doi : 10.1016/j.jcrysgro.2019.06.024](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.06.024).
- [20] M. Dardouri, K. Sbiaai, A. Hassani, A. Hasnaoui, Y. Boughaleb, and A. Arbaoui, **“Silver monolayer formation on Cu (110) by kinetic Monte Carlo method”**. (*Eur. Phys. J. Plus*, vol. 134, no. 4, pp. 1–10, 2019), [https://doi : 10.1140/epjp/i2019-12503-8](https://doi.org/10.1140/epjp/i2019-12503-8).
- [21] R. Gomer, **“A new physical picture for surface diffusion at high temperatures”**. (*Reports Prog. Phys.*, vol. 53, no. 7, pp. 917–1002, 1990), [https://doi : 10.1088/0034-4885/53/7/002](https://doi.org/10.1088/0034-4885/53/7/002).
- [22] T. Y. Fu, Y. J. Hwang, and T. T. Tsong, **“Structure and diffusion of Pd clusters on the W (110) surface”**. (*Appl. Surf. Sci.*, vol. 219, no. 1–2, pp. 143–148, 2003), [https://doi : 10.1016/S0169-4332\(03\)00596-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00596-8).
- [23] Y. N. Wu, N. Kébaïli, H. P. Cheng, P. Cahuzac, A. Masson, and C. Bréchnignac, **“Enhancement of Ag cluster mobility on Ag surfaces by chloridation”**. (*J. Chem. Phys.*, vol. 137, no. 18, 2012), [https://doi : 10.1063/1.4759266](https://doi.org/10.1063/1.4759266).

- [24] R. Wang and K. A. Fichthorn, “**Kinetics of intermixing in Au/Ag (110) heteroe-pitaxy : A molecular-dynamics study**”. (*Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 3, pp. 1957–1960, 1995.)<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.1957>
- [25] M. I. Haftel and M. Rosen, “**Molecular-dynamics description of early film deposition of Au on Ag (110)**”. (*Phys. Rev.* 8, vol. 51, no. 7, 1995.)<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.4426>
- [26] M. I. Haftel, Mervine Rosen, Tameika Franklin and M. H. Michael, “**Molecular dy-namics observations of interdiffusion and Stranski-Krastanov growth in the early film deposition of Au on Ag (110)**”. (*physical review lett.*, vol. 72, no. 12, 1994.)<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.1858>
- [27] Y. Yang et al., “**Controlled growth of Ag/Au bimetallic nanorods through kinetics control**”. (*Chem. Mater.*, vol. 25, no. 1, pp. 34–41, 2013), [https://doi : 10.1021/cm302928z](https://doi.org/10.1021/cm302928z).
- [28] F. G. C. Cunha and F. C. Nart, “**In situ scanning tunneling microscopy study of 5, 6-dimethyl uracil on Au (111)**”. (*J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 12, no. 6, pp. 715–721, 2001), [https://doi : 10.1590/S0103-50532001000600005](https://doi.org/10.1590/S0103-50532001000600005).
- [29] K. Kyuno and G. Ehrlich, “**Cluster diffusion and dissociation in the kinetics of layer growth : an atomic view**”. (*Physical Review Letters*, vol. 84, no. 12, pp. 0–3, 2000), <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.2658>
- [30] F. Liu, W. Hu, H. Deng, W. Luo, S. Xiao, and J. Yang, “**Energetics and self-diffusion behavior of Zr atomic clusters on a Zr(0001) surface**”. (*Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 267, no. 18, pp. 3267–3270, 2009), [https://doi : 10.1016/j.nimb.2009.06.055](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.06.055).
- [31] G. Ehrlich and F. G. Hudda, “**Atomic view of surface self-diffusion : tungsten on tungsten**”. (*J. Chem. Phys.*, vol. 44, no. 3, pp. 1039–1049, 1966), [https://doi : 10.1063/1.1726787](https://doi.org/10.1063/1.1726787).
- [32] R. L. Schwoebel and E. J. Shipsey, “**Step Motion on Crystal Surfaces**”. (*J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 10, pp. 3682–3686, 1966), [https://doi : 10.1063/1.1707904](https://doi.org/10.1063/1.1707904).
- [33] C. Mottet, R. Ferrando, F. Hontinfinde, and A. C. Levi, “**Simulation of the submono-layer homoepitaxial clusters growth on Ag(110)**”. (*Eur. Phys. J. D*, vol. 9, no. 1–4, pp. 561–564, 1999), [https://doi : 10.1007/s100530050500](https://doi.org/10.1007/s100530050500).
- [34] J. W. Evans, P. A. Thiel, and M. C. Bartelt, “**Morphological evolution during epi-taxial thin film growth : Formation of 2D islands and 3D mounds**”. (*Surf. Sci. Rep.*, vol. 61, no. 1–2, pp. 1–128, 2006), [https://doi : 10.1016/j.surfrep.2005.08.004](https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2005.08.004).
- [35] M. Bon, N. Ahmad, R. Erni, and D. Passerone, “**Reliability of two embedded atom models for the description of Ag@Au nanoalloys**”. (*Phys, J Chem*, vol. 064105, no. April, 2019), [https://doi : 10.1063/1.5107495](https://doi.org/10.1063/1.5107495).
- [36] U. T. Ndongmouo and F. Hontinfinde, “**Diffusion and growth on fcc(1 1 0) metal surfaces : a computational study**”. (*Surf. Sci.*, vol. 571, no. 1–3, pp. 89–101, 2004), [https://doi : 10.1016/j.susc.2004.08.010](https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.08.010).
- [37] K. Sbiaai, Y. Boughaleb, M. Mazroui, A. Hajjaji, and A. Kara, “**Energy barriers for dif-fusion on heterogeneous stepped metal surfaces : Ag/Cu(110)**”. (*Thin Solid Films*, vol. 548, pp. 331–335, 2013), [https://doi : 10.1016/j.tsf.2013.09.064](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.09.064).

- [38] Q. Zhu, W. A. Saidi, and J. C. Yang, “**Step-Induced Oxygen Upward Diffusion on Stepped Cu(100) Surface**”. (*J. Phys. Chem.*, vol. 119, pp. 251-261, 2015), [https://doi : org/10.1021/jp507914r](https://doi.org/10.1021/jp507914r) .

Conclusion générale et perspectives

1- Conclusion générale

Tout au long de ce travail, nous avons étudié la diffusion d'un ou plusieurs adatoms sur une surface cristalline pour les métaux de transition. L'objectif de cette étude est de comprendre et de contrôler la diffusion et la nucléation des îlots de différentes tailles ainsi que la coalescence des clusters. Cette étude a été réalisée par la simulation de la dynamique moléculaire pendant le dépôt d'atomes sur une surface de substrat (110).

Les simulations réalisées par la méthode de la dynamique moléculaire nous ont permis de bien comprendre les mécanismes de croissance à l'échelle atomique. L'étude de quatre éléments métalliques, Cu, Ag, Au et Pt, a montré l'efficacité de cette stratégie quelle que soit la mobilité de la surface. La compréhension des mécanismes de croissance a permis de soulever de grandes différences entre les systèmes de forte et faible mobilité ainsi que sur leur comportement vis à vis de la modification des paramètres de croissance (forme du système, l'énergie, élément additif, nature du substrat).

Dans la première partie nous avons étudié le comportement de diffusion de l'adatom sur des substrats métalliques taillés suivant la surface (110) en utilisant la méthode de simulation de dynamique moléculaire et en particulier la méthode de l'atome entouré (EAM). Pour cela, nous avons calculé les différentes énergies de migration à 0 K de différents processus de diffusion afin d'extraire le mécanisme de diffusion le plus favorable dans chaque système sur la terrasse avec un adatom et dimer soit isolé ou attaché à un îlot. Dans cette étude, nous avons constaté que la contribution des sauts simples et multiples est plus fréquente dans le système Ag/Au(110) que dans le système Au/Ag(110). De plus, notre étude montre que la contribution du mécanisme d'échange, est beaucoup plus importante dans le système Au/Ag(110) que dans le système Ag/Au(110). Un comportement similaire est observé au voisinage de la marche pour les deux systèmes.

Des travaux envisageables pour compléter cette étude numérique concernent l'évolution dynamique d'un tétramère pour les deux systèmes $Au_4/Ag(110)$ et $Pt_4/Cu(110)$ en surface (110) vers les différentes formes (S , T , N , L et I) dans une gamme de températures (300 - 600 K). Les résultats trouvés montrent que les structures ($4S$, $4L$, $4T$, $4N$) tendent vers la structure linéaire $4I$ la plus stable des deux systèmes. Cette transition de géométrie est complétée par l'alternance entre les deux mécanismes de diffusion, le saut simple plus favo-

risé à basse température (300 - 400K) et l'échange lorsqu'on augmente la température (> 400 K). En revanche, la coalescence de deux îlots tétramères (Au_4 ; $Au_4/Ag(110)$) des trois formes SS, TT et NN devient instable. Ces îlots sont déposés à différents espacements au long et à travers le canal dans une gamme de températures de 300 K à 700 K. Cette étude dynamique montre qu'à basse température (< 400 K pour TT, NN (IC) et < 450 K pour SS (IC), SS (CC)) le système reste stable. Par contre, dans l'intervalle de température entre 450 et 650 K, on rencontre le phénomène de la coalescence partielle homogène induite par les mécanismes de sauts, ainsi, l'augmentation de la température dans cet intervalle favorise les mécanismes d'échange qui génère une coalescence totale hétérogène.

Dans la dernière partie, nous avons étudié la diffusion des îlots du système $Au_n/Ag(110)$ avec $15 \leq n \leq 35$ atomes. Ainsi, l'énergie d'adsorption a des valeurs énergétiques plus élevées que l'énergie de formation, ce qui est expliqué en gardant une trace de l'interaction des adatoms des îlots avec le substrat. Aussi, l'effet de la température joue un rôle clé dans l'obtention du phénomène de croissance par la transition 2D vers 3D qui est une priorité pour les grands clusters. De même, il a été conclu que le phénomène de croissance par la coalescence des clusters a une priorité pour les petites îlots qui s'expliquent par l'activation thermique des atomes. Nous pouvons affirmer que la mobilité 3D des adatoms d'or est beaucoup plus élevée que celle des atomes en 2D. En plus de ces résultats nous pouvons tirer alors que le processus de désintégration totale des clusters ne se retrouve que dans le cas d'une température supérieure à 700 K pour tous les systèmes Au_n ; $Au_m/Ag(110)$ avec ($n = 15, \dots, 35$; $m = 0, 2, \dots, 9$).

2- Perspectives de recherche

La présente étude, comporte plusieurs investigations sur les phénomènes qui peuvent se produire lors de la croissance des couches minces et ouvre des voies de recherche pour plus d'explication abordant tous les problèmes rencontrés dans la présente étude. Notre but était de fournir le maximum d'informations sur le comportement des adatoms ainsi que les îlots. Les travaux futurs consisteront à simuler le comportement des alliages métalliques dans des systèmes tridimensionnels et discuter leurs croissance non pas seulement sur la surface mais aussi en volume. Parallèlement, une comparaison aux résultats des expériences sont sûrement nécessaires pour confirmer les résultats obtenus. Ainsi le travail à venir consistera à réaliser de nouveaux prototypes mécaniques qui permettent d'améliorer les calculs de simulation exercés sur les films minces afin de produire des nouveaux matériaux efficaces et robustes. En tenant compte des défis énergétiques actuels, les systèmes hybrides présentent un atout intéressant en vue d'une meilleure maîtrise de l'énergie.

Liste des tableaux

1.1	Les techniques de fixation en phase vapeur PVD, CVD et ALD	34
1.2	Caractéristiques des procédés CVD et ALD.	36
3.1	<i>Relaxation multicouche de surfaces reconstruites et non reconstruites de Pt (110) et Au (110). La distance entre les couches est mesurée en pourcentage (%) (voir Fig.3.3 pour la définition des grandeurs caractéristiques pour la relaxation multicouche).</i> . .	82
3.2	<i>Relaxation des adatoms dans différentes géométries pour les systèmes homogènes.</i> .	85
3.3	<i>Relaxation des adatoms dans différentes géométries pour les systèmes hétérogènes, d(%) Taux de Relaxation</i>	86
3.4	<i>: Représentation de la relaxation des atomes qui entourent l'adatom pour différentes géométries. Les flèches représentent les directions de la relaxation des proches voisins.. . . .</i>	87
3.5	<i>Variation de la longueur de liaison entre l'adatom et ses premiers proches voisins.</i> .	88
3.6	<i>Les longueurs des liaisons dnn entre l'adatom et ses premiers proches voisins après la relaxation dans le creux (hollow) et au point selle (bridge) le long du canal(/) et a travers le canal($\perp$) pour la surface à marche (110). Toutes les valeurs sont en Å. .</i>	90
4.1	<i>Différents valeurs des énergies d'adsorption de différents systèmes d'une surface (110)..</i>	97
4.2	<i>2 Energie de liaison (El (eV)) d'adatom sur la surface (110) pour différents systèmes.</i>	98
4.3	<i>Energie de liaison des différents types de dimers sur une surface (110) de Au₂, Cu₂, Pt₂, Ag₂. toutes les energies sont exprimees en ev.</i>	100
4.4	<i>Tableau récapitulatif des énergies de formation d'îles (tétramère) pour les deux systèmes Pt₄/Cu(110) et Au₄/Ag(110) en (eV).</i>	101
4.5	<i>Énergies d'activation des adatoms pour les systèmes homogènes.</i>	103
4.6	<i>tableau récapitulatif des énergies d'activation des systèmes au maximum du point selle.</i>	103
4.7	<i>Énergies d'activation statiques des mécanismes de saut et d'échange pour l'adatom d'or et de platine sur les surfaces plates de Ag (110) et Cu (110) respectivement. . .</i>	105
4.8	<i>Énergies d'activation statiques des mécanismes de saut en bloc pour le dimère d'or Au₂ et de platine Pt₂ sur les surfaces plates Ag (110) et Cu (110) respectivement. .</i>	106
6.1	<i>Représentation des énergies de formation et d'adsorption des îlots de tailles différentes pour le système Au_n/Ag(110)(n=15 à 35).</i>	140

6.2	<i>Barrières de diffusion dans le canal (IC) et cross-canal (CC) de différents processus se produisant pour un adatom sur une surface (110) ; énergie d'activation E_a, énergie d'échange E_{ex} et énergie d'Ehrlich-schwoebel (E_s, E_{sex})(en eV).</i>	145
-----	---	-----

Liste des figures

1	<i>Méthodes de simulation numérique dans les échelles de temps et d'espace.</i>	12
1.1	<i>Présentation géométrique des plans (100), (110) et (111) dans le cas d'une structure cristalline cubique à faces centrées.</i>	21
1.2	<i>Représentation schématique de : (a) relaxation normale ; (b) relaxation latérale et (c) illustration du modèle de Finnis Heine pour la relaxation inter-couche des métaux.</i>	22
1.3	<i>(a) Représentation d'une reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ d'un réseau hexagonal. (b) Deux représentations d'une même reconstruction sur réseau carré : $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ ou $C(2 \times 2)$.</i>	23
1.4	<i>Illustration des trois types de reconstructions d'une surface métallique : (a) reconstruction zig-zig $c(2 \times 2)$; (b) reconstruction hex (1×5) ; (c) reconstruction de rangée manquante "missing row".</i>	24
1.5	<i>Trois Structure atomique d'une couche adsorbée sur un substrat. (a) pseudomorphie, (b) et (c) formation d'un moiré de reconstruction. Ondes en rouge pointillé sont représentées les variations de potentiel du substrat sur la surface</i>	25
1.6	<i>Énergie du germe en fonction des énergies de volume et de surface.</i>	26
1.7	<i>Différents modes de croissance sur une surface en fonction du taux de couverture ($\theta_1 < \theta_2 < \theta_3$). (a) Mode Frank-van der Merwe ; (b) Mode Volmer - Weber ; (c) Mode Stranski - Krastanov.</i>	27
1.8	<i>Représentation schématique des puits de potentiel d'une surface.</i>	27
1.9	<i>Phénomènes pouvant avoir lieu sur une surface. (1) Dépôt d'un adatome ; (2) ré-évaporation ou désorption ; (3) Diffusion simple sur la surface ; (4) formation d'un dimère ; (5) attachement d'un adatome sur un îlot ; (6) Mécanisme d'échange ; (7) saut vers une marche ; (8) diffusion au bord d'une marche ; (9) saut vers un cran ; (10) saut vers un coin ; (11) attachement à un cran ; (12) attachement à un bord de marche ; (13) dépôt d'un adatome sur un îlot ; (14) diffusion en bord d'îlot.</i>	28
1.10	<i>Image STM montrant la surface de Pt (110) – (1×2) après le dépôt d'une quantité de sous-couche de Pt. Des adatomes uniques et de petites îles sont observés dans les creux de la reconstruction de la ligne manquante. Les films STM révèlent que les atomes de Pt dans les auges effectuent une diffusion à marche aléatoire unidimensionnelle. La zone imagée est de $140 \times 140 \text{Å}$ [20].</i>	29

1.11	<i>Micrographies électroniques à transmission de (A) 30 nm de diamètre dimère de nanoparticules d'argent ponté par une structure phénylacétylène Ic dans Schéma 1, trimères de nanoparticules d'or de 8 nm de diamètre (B) et (C) pontés par les structures phénylacétylène IIa et IIb, respectivement, et (D) 8 nm nanoparticules d'or de diamètre pontées par la structure phénylacétylène III dans le schéma 1[21].</i>	30
1.12	<i>(a) Une vue planaire des motifs d'électrodes métalliques au voisinage d'un espace de 30 nm formé par lithographie par faisceau d'électrons et évaporation du métal. (b) Dépôt en sous-monocouche de particules colloïdales d'or par traitement à l'aminosilane. (c) L'enchaînement des particules colloïdales d'or par traitement au dithiol [24].</i>	31
1.13	<i>Représentation schématique d'une surface vicinale, avec α l'angle de désorientation par rapport à la surface nominale, L la largeur des terrasses, Λ la période de bord de marche à bord de marche et h la hauteur des marches, toutes ces valeurs étant définies par les indices de Miller h_{vic}, k_{vic} et l_{vic}.</i>	32
1.14	<i>Allure générale de l'énergie de surface dans le cas d'une surface vicinale stable (en bleu) et instable (en vert). [26]</i>	33
1.15	<i>Techniques et procédés de dépôt de couches minces</i>	37
1.16	<i>Représentation simplifiée du principe de fonctionnement du STM [32].</i>	38
1.17	<i>Schéma général de l'installation expérimentale des aérosols moléculaires d'ablation laser (LAMA). Tiré de [37].</i>	39
1.18	<i>Schéma représentative d'un microscope à force atomique (AFM).</i>	40
2.1	<i>Définition de l'angle de pliage θ et de l'angle dièdre de torsion χ</i>	52
2.2	<i>Modèle des paramètres de Van Der Waals pour une molécule diatomique de type X-X. énergie d'interaction en fonction de la distance interatomique.</i>	53
2.3	<i>Un algorithme KMC.</i>	61
2.4	<i>Représentation du plan suivi au cours de nos travaux de recherche.</i>	63
2.5	<i>Algorithme de la dynamique moléculaire.</i>	64
2.6	<i>Potentiel LJ en fonction de la distance entre deux atomes en interaction. Dans cet exemple, le rayon de coupure à $r_C = 2.509$ Å souligne la différence importante en énergie à cette distance. Le potentiel a été ajusté afin d'annuler le potentiel au rayon de coupure.</i>	66
2.7	<i>Conditions aux frontières périodiques.</i>	67
2.8	<i>Energie potentielle en fonction de la coordonnée de réaction. La barrière d'énergie à franchir pour passer d'un état à un autre est $E_A = E(x_B) - E(x_A)$ et $E_C = E(x_B) - E(x_C)$.</i>	71
2.9	<i>Schéma de principe de la méthode Nudge Elastic Band. Pour trouver le chemin d'énergie minimum entre deux états du système, un chemin initial (en pointillés) est construit en connectant l'état initial et l'état final. Les positions intermédiaires (répliques du système) sont placées par interpolation.</i>	73
2.10	<i>Profil de l'énergie lors du déplacement d'un adatome à la température de 0K.</i>	74

3.1	Représentation de la structure parfaite (1×1) et des structures reconstruites (1×2) de la surface (110).	80
3.2	Schéma représente la surface de deux symétries : a) symétrie (110) et b) symétrie (100)	80
3.3	distance inter-couches entre les différents plans d'atomes du substrat (110). Le plan $p=0$ correspond à la surface.	81
3.4	Vue d'en haut de la surface (110) de la structure cfc avec un adatome adsorbé dans différents types de sites : (a) creux, (b) point selle le long des rangées denses et (c) point selle le long de la chaîne perpendiculaire aux rangées denses.	84
3.5	Relaxation de l'adatome et des atomes proches voisins de la première couche du système Cu/Cu (110) : (a) vue du côté, (b) vue du haut.	85
3.6	Relaxation de l'adatome et des atomes des proches voisins de la première couche des systèmes (Ag; Au)/Cu (110) : (a) vue du côté, (b) vue du haut.	86
3.7	Illustration schématique de la relaxation des premiers proches voisins de l'adatome dans la surface (110). Les flèches indiquent les directions de la relaxation des proches voisins lorsque l'adatome est présent. : (a) dans le creux (hollow), (b) au point selle (bridge) au long du canal ($//$), (c) au point selle (bridge) à travers le canal ($\perp$)	89
3.8	Représentation en perspective de la structure géométrique de la surface (110) à marche avec l'adatome placé dans la terrasse supérieure au voisinage de la marche : (a) dans le creux; (b) au point selle le long du canal ($//$) et (c) au point selle à travers le canal ($\perp$)	89
3.9	Vue d'en haut de la représentation schématique de la relaxation des proches voisins de l'adatome dans le creux de la surface (110) au voisinage de la marche.	91
4.1	Profile de la variation de temps de dissociation d'un dimère sur une surface (110) en fonction de la température..	99
4.2	un dimère formée de E_1 et un dimer désintégré E_2 .	99
4.3	Schéma montrant les différentes structures tétramères de $Pt_4/(Cu(110))$ et $Au_4/(Ag(110))$ sur des surfaces (110) : (a) une structure compacte de forme carrée : $4S$ (b) deux dimers en parallèle : $4N$, (c) un atome supplémentaire attaché à l'atome central de la chaîne à trois atomes : $4T$, (d) un atome supplémentaire attaché à l'atome final de la chaîne à trois atomes : $4L$, (e) une chaîne linéaire orientée dans la direction $[110]$: $4l$.	100
4.4	Profile de l'énergie lors de diffusion d'un adatome d'un site à un autre site voisin par un saut, avec E_a le long du canal et E'_a à travers le canal	102
4.5	Profil de l'énergie pour des systèmes à différentes tailles. Les énergies sont calculées à 0 K avec la méthode de « drag ». Ces courbes ne concernent que la diffusion via des sauts simples (d'un site d'adsorption à un site proche voisin au long du canal) pour les systèmes Cu/Cu, Ag/Ag, Pt/PtetAu/Au sur une surface (110).	104
4.6	Représentation des processus de barrières de diffusion pour l'adatome via plusieurs mécanismes en surface (110) : (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) et (h) représentent certains processus de diffusion possibles. (1) représente un adatome diffusant.	105

4.7	<i>Processus de diffusion pour le dimère via plusieurs mécanismes en surface (110) : (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) et (i) représentent certains processus de diffusion possibles. (1) et (2) représentent respectivement la diffusion d'un dimère.</i>	106
5.1	<i>Trajectoire d'un adatome d'or isolé sur un substrat Ag(110) au cours d'une simulation (MD) à $T = 450$ K : (a) trajectoire 3D (XYZ); (b) trajectoire 2D (XY).</i>	112
5.2	<i>– Représentation de la variation des coordonnées (X, Y, Z) d'un adatome d'or isolé sur un substrat Ag(110) en fonction du temps à $T = 450$ K.</i>	113
5.3	<i>Trajectoire d'un adatome d'or attaché à un tétramère sur un substrat Ag(110) au cours d'une simulation (MD) à $T = 500$ K : (a) trajectoire 3D (XYZ); (b) trajectoire 2D (XY).</i>	114
5.4	<i>Trajectoire d'un dimère d'or isolé sur un substrat Ag (110) au cours d'une simulation (MD) à $T = 550$ K : (a) trajectoire 3D (XYZ) de dimère; (b) trajectoire 2D de dimère (XY).</i>	115
5.5	<i>Evolution d'un dimère d'or sur une surface Ag (110) à $T = 650$ K pendant 30 ns. (a) trajectoire 3D (XYZ), (b) trajectoire 2D (XY).</i>	116
5.6	<i>La représentation de la construction du substrat contient trois zones : région libre (2 couches en haut); Région isotherme (2 couches au milieu) région fixe (2 couches vers le bas).</i>	117
5.7	<i>Mécanisme de diffusion du tétramère $Pt_{4T}/Cu(110)$ à $T = 400$ K.</i>	118
5.8	<i>Mécanisme de diffusion pour un tétramère $Pt_{4N}/Cu(110)$ à $T = 500$ K.</i>	118
5.9	<i>Mécanisme de diffusion pour un tétramère $Pt_{4I}/Cu(110)$ à $T = 500$ K.</i>	118
5.10	<i>Mécanisme de diffusion pour un tétramère $Pt_{4S}/Cu(110)$ à $T = 600$ K.</i>	119
5.11	<i>Évolution d'un tétramère à 500 K : (a) 4N homogène, (b) 4T homogène, (c) 4T hétérogène; les boules jaunes représentent des atomes Au, tandis que les boules grises désignent des atomes Ag (substrat).</i>	119
5.12	<i>Evolution d'un tétramère 4L du système $Au_4/Ag(110)$ à 600 K. (a) 4T homogène, (b) échange d'un atome en du tétramère avec l'atome Ag du substrat, (c) 4T hétérogène. Les boules jaunes contiennent des atomes Au tandis que les boules grises indiquent les adatoms Ag (substrat).</i>	120
5.13	<i>Durée de vie de chaque forme en fonction de la température pour $Au_4/Ag(110)$.</i>	121
5.14	<i>Durée de vie de chaque forme en fonction de la température pour $Pt_4/Cu(110)$.</i>	122
5.15	<i>Représentation des différentes structures du système (Au_4; $Au_4/Ag(110)$) : (a) deux îlots carrés séparés par n site suivant le canal (IC) SS_n, (b) deux îlots carrés séparés par n site à travers le canal (CC) SS_n, (c) deux îlots de forme T séparés par n site au long du canal (IC) TT_n, (d) deux îlots de forme N séparés par n site suivant le canal (IC) NN_n. ($n = 1, 2, 3$)</i>	123
5.16	<i>Représentation d'énergie de détachement (a) et déplacement (b) d'un adatome lié à un îlot de taille différente pour les systèmes (Au/Ag, Cu/Ag, Pt/Ag) à 0 K.</i>	124
5.17	<i>l'énergie de formation en fonction des positions.</i>	125
5.18	<i>Évolution dynamique de deux îlots d'une forme SS le long du canal à 550 K.</i>	126
5.19	<i>Évolution dynamique de deux îlots d'une forme SS le long du canal à 600 K.</i>	126
5.20	<i>Évolution dynamique de deux îlots d'une forme SS le long du canal à 650 K.</i>	127

5.21	<i>Évolution dynamique de deux îlots pour une forme NN le long du canal à 500K.</i>	128
5.22	<i>Évolution dynamique de deux îlots pour une forme NN le long du canal à 600K.</i>	128
5.23	<i>Evolution dynamique de deux îlots pour forme TT in Channel à 450 K.</i>	128
5.24	<i>Evolution dynamique de deux îlots pour forme TT in Channel à 550 K.</i>	128
5.25	<i>(a) Représente la durée de vie de chaque forme de deux îlots (S) en fonction de la température, (b) temps de naissance de la coalescence de deux îlots (S) en fonction de la température pour (Au₄; Au₄/Ag(110)) au long du canal.</i>	129
5.26	<i>(a) Représente la durée de vie de chaque forme de deux îlots (S) en fonction de la température, (b) temps de naissance de la coalescence de deux îlots (S) en fonction de la température pour (Au₄; Au₄/Ag(110)) à travers du canal.</i>	130
5.27	<i>((a) Représente la durée de vie du système de deux îlots (TT) en fonction de la température, (b) Représente le moment de l'apparition de la coalescence de deux îles (TT) en fonction de la température du système (Au₄; Au₄/Ag(110)).</i>	130
5.28	<i>((a) Représente la vie de chaque forme de deux îles (N) en fonction de la température, (b) Représente le temps de naissance de la coalescence de deux îles (N) en fonction de la température pour (Au₄; Au₄/Ag(110)) au long du canal.</i>	131
5.29	<i>(a) Temps de diffusion du système à deux îlots (SS (IC)) en fonction de la température, (b) Temps de diffusion du système à deux îlots (SS (CC)) en fonction de la température, (c) Temps de diffusion du système à deux îlots (TT (IC)) en fonction de la température, (d) Temps de diffusion du système à deux îlots (NN (IC)) en fonction de la température, pour le système (Au₄; Au₄/Ag(110)).</i>	132
6.1	<i>Présentation du système Au₃₅/Ag(110)(a) 35 adatoms d'or forme un îlot, (b) 35 adatoms isolés.</i>	139
6.2	<i>Durée de vie de l'îlot à différentes tailles.</i>	140
6.3	<i>Évolution dans le temps de la réponse du régime 3D des îlots en fonction de la température à différentes tailles de cluster.</i>	141
6.4	<i>Évolution temporelle du mode 3D selon la taille du cluster à différentes températures (en K).</i>	142
6.5	<i>Positionnement des quatre adatoms au voisinage d'une marche. Les atomes en jaune constituent la surface supérieure de la marche. La surface représentée est de type (110).</i>	143
6.6	<i>Passage d'un adatome de la surface supérieure à la surface inférieure au voisinage d'une marche. (a) diffusion via un saut direct au long du canal. (b) diffusion via un saut direct à travers le canal, (c) diffusion via échange au long du canal, (d) diffusion via échange à travers le canal.</i>	144
6.7	<i>Profil énergétique et structure atomique le long de la voie de diffusion d'un adatome franchissant une marche pour descendre d'un terrasse supérieure vers la terrasse inférieure (Profil énergétique de la barrière de potentiel appelée Ehrlich-Schwoebel (ES)).</i>	144
6.8	<i>Evolution dynamique d'un îlot de forme Au₁₅/Ag(110) à 550 K.</i>	146

6.9	<i>Evolution dynamique d'un îlot $Au_{21}/Ag(110)$ à 650 K : a) échange avec adatom du substrat, b) transition 2D à partir de 3D et formation de dimère homogène, c) formation de deux trimères hétérogènes et d) formation d'un îlot hétérogène de 9 adatoms.</i>	147
6.10	<i>Evolution dynamique d'un îlot $Au_{24}/Ag(110)$ à 600 K.</i>	147
6.11	<i>Evolution dynamique d'un îlot $Au_{30}/Ag(110)$ à 650 K.</i>	148
6.12	<i>Représente l'étude statistique de la stabilité des îlots 2D : a) selon la taille du cluster, b) selon la température.</i>	148
6.13	<i>Représentent l'évolution du taux de croissance d'un îlot : a) taux τ_{3D} de l'îlot 3D ; b) taux τ_{2D} d'attachement 2D .</i>	149
6.14	<i>Schéma montrant les différentes structures pour les systèmes : a) $(Au_{15}; Au_2/Ag(110))$, b) $(Au_{15}; Au_4/Ag(110))$; c) $(Au_{15}; Au_6/Ag(110))$; d) $(Au_{15}; Au_9/Ag(110))$.</i>	150
6.15	<i>Évolution dynamique du système $(Au_{15}; Au_2/Ag(110))$ à 550 K.</i>	151
6.16	<i>Evolution dynamique du système $(Au_{15}; Au_4/Ag(110))$ à 500 K.</i>	152
6.17	<i>Evolution dynamique du système $(Au_{15}; Au_6/Ag(110))$ à 650 K.</i>	152
6.18	<i>Evolution dynamique du système $(Au_{15}; Au_9/Ag(110))$ à 500K</i>	153
6.19	<i>Temps de réponse : (a) en fonction de la Temp. (b) en fonction de la taille</i>	154
6.20	<i>Représente l'évolution du temps de réponse de la coalescence de deux îlots (a) en fonction de la température et (b) en fonction de la taille.</i>	154

Liste des publications

1 -F. Eddiai, M. Dardouri, A. Hassani, H. El Azrak , K. Sbiaai , A. Hasnaoui, "Shape transition and coalescence of Au island on Ag (110) by molecular dynamics simulation". (Accepted 2021).

2 -F. Eddiai, M. Dardouri, A. Hassani, H. El Azrak , K. Sbiaai , A. Hasnaoui, "molecular-dynamics study of self-diffusion : of the Au_4 ; $Au_4/Ag(110)$ system". *IOP Conf. Series : Materials Science and Engineering*, Vol. 948, 2020.

3 -F. Eddiai, M. Dardouri, A. Hassani, M. Badawi, K. Sbiaai , A. Hasnaoui, "structure, stability, and surface diffusion of clusters : $Pt_4/Cu(110)$ and $Au_4/Ag(110)$ surface by molecular dynamics ". *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, Vol. 91, no. 31302, 2020.

4 - 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.*, Vol. 16, Pages 386-390, 2018.

5 - K. Sbiaai, M. Dardouri, A. Fathi, A. Arbaoui, A. Hassani, **F. Eddiai**, A. El Azrak, A. Hasnaoui and Y. Boughaleb, "First Au monolayer formation on Cu(110) surface". *IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng.*, Vol.948, No. 012026, 2020.

6 - 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 and Microstructures*, Vol. 127, Pages 80-85, 2019.

7 - H. El Azrak, A. Hassani ,Abdelhadi Makan, **F. Eddiai**, K. Sbiaai, A. Hasnaoui, "Molecular dynamics simulation of surface morphology during homoepitaxial growth of Copper", *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, Vol.87, no. 31301 ,2019.

8 - 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", *Molecular Crystals and Liquid Crystals* , Vol. 693, no. 1, Pages 39-48, 2019.

9 - H. El Azrak, A. Hassani , **F. Eddiai**, M. Dardouri , A. Arbaoui, M. Monkade, K. Sbiaai, A. Hasnaoui, "Investigation of fcc and hcp island nucleated during homoepitaxial growth of copper by molecular dynamics simulation", *Superlattices and Microstructures*, Vol. 127, Pages 118-122, 2017,

10 - 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".*Journal of Applied Surfaces and Interfaces* vol.1 no.(1-3) pp.18-22, 2017 .

Résumé

Le phénomène de la diffusion de surface à base des métaux est très riche en aspects physique et chimique. Ce domaine ne cesse d'attirer l'attention de la communauté scientifique et plus précisément les physiciens qui s'intéressent aux problèmes liés aux surfaces et interfaces. La maîtrise du comportement de la diffusion des éléments élémentaires tels que l'adatom, le dimer et les petits îlots (cluster) sur des surfaces métalliques et leurs conditions thermodynamiques à l'état statique et dynamique pendant la croissance, ce qui permet de prévoir le mode de cette croissance et la morphologie de ces surfaces. Dans ce travail nous avons étudié les mécanismes du phénomène de diffusion des systèmes $X/Y(110)$ avec ($X = \text{Au, Pt, Ag, Cu}$) et ($Y = \text{Au, Pt, Ag, Cu}$). Cette étude utilise la méthode de simulation numérique telles que la dynamique moléculaire en se basant sur le modèle du potentiel d'interaction semi-empirique "Embedded Atom Method-EAM". Le choix de la surface (110) est justifié par l'anisotropie à la fois géométrique et énergétique. Dans un premier temps nous nous sommes focalisés sur l'étude du phénomène de la relaxation et l'énergie d'adsorption. Ce phénomène de relaxation décrit une variation de contraction ou de décontraction en position entre la couche supérieure et les inter-couches où entre les adatoms déposés et le substrat. L'énergie d'adsorption dépend de la nature du substrat, du type de l'élément élémentaire et de sa forme (T, N, L, S et I). En deuxième temps nous avons déterminé les valeurs des énergies d'activation, des énergies de liaison et des énergies de formation dans les différentes situations et formes pour les différents systèmes. Cette étude statique montre que les deux formes S et I sont plus stables que les autres formes. L'évolution dynamique d'un tétramère pour les deux systèmes $\text{Pt}_4/\text{Cu}(110)$ et $\text{Au}_4/\text{Ag}(110)$ de différentes formes (S, T, N, L et I) et espacement dans une gamme de températures (300 – 600K) montre que les structures (4S, 4L, 4T, 4N) tendent vers la structure linéaire 4I la plus stable pour les deux systèmes. Cette transition de la géométrie est régit par l'alternance entre les deux mécanismes de diffusion, le saut simple à basses températures (300 – 400K) et l'échange à hautes températures (> 400K). Finalement, nous avons terminé ce travail par l'étude de la diffusion des îlots du système $\text{Au}_n/\text{Ag}(110)$ avec $15 \leq n \leq 35$ atomes. D'après les résultats trouvés nous avons constaté que la température a un effet important sur le phénomène de croissance via la transition 2D vers 3D pour les grands îlots. Par contre la croissance des petits îlots est garantie par le phénomène de coalescence.

- Mots clés : Diffusion de surface ; Simulation MD ; Défauts de surface ; Barrière Ehrlich-Schwoebel ; Transition des îlots 2D/3D ; Coalescence.

Abstract

The interest of surface diffusion problem has been steadily growing over the last decade. Indeed, Recently, the ability to observe and control phenomena at the atomic scale was acquired. Moreover, the development of new theoretical and computational methods, with the impressive evolution of datacenter computing, allowed us to give reliable theoretical results related to surface phenomena. In order to understand the surface diffusion problem, it is necessary to describe the mechanisms and the different thermodynamic conditions intervening during the growth on a surface. In this thesis, we have studied the diffusion mechanisms for the systems $X/Y(110)$ with ($X = \text{Au, Pt, Ag, Cu}$) and ($Y = \text{Au, Pt, Ag, Cu}$) by molecular dynamic simulation. The metal-metal interaction has been modeled by the semi-empirical interaction potential "Embedded Atom Method-EAM". The choice of surface (110) is justified by geometric and energetic anisotropy. Initially we focused the study on the relaxation phenomenon and adsorption energy. This relaxation phenomenon describes a variation of contraction/deconstruction in position order between upper-layer and inter-layers. Second, it is also found that the dynamic evolution of a tetramer for the two systems $\text{Pt}_4/\text{Cu}(110)$ and $\text{Au}_4/\text{Ag}(110)$ of different forms and spacing (S, T, N, L and I) in a temperature range (300 – 600K) shows that the structures (4S, 4L, 4T, 4N) tend towards the most stable linear structure 4I for both systems. This geometry transition is governed by the alternation between the two diffusion mechanisms, the single jump at low temperature (300 – 400K) and the exchange at high temperature (> 400K). Finally, we finished this work by studying the diffusion of islands system $\text{Au}_n/\text{Ag}(110)$ (with $15 \leq n \leq 35$ atoms). The results showed that, the temperature has a significant effect on the growth phenomenon by 2D to 3D transition for large islands. On the other hand, the growth of small islands is promoted by the coalescence phenomenon.

- Keywords : Surface diffusion ; MD simulation ; Surface defects ; Ehrlich-Schwoebel barrier ; Islands transition 2D/3D ; Coalescence.