

Simulation à l'échelle atomique d'interfaces dans des systèmes de basse dimensionalité

J. Morillo, S. Denzler, G. Geneste, and H. Tang
*Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales,
CNRS UPR 8011, 29 rue J. Marvig,
BP 94347, 31055 Toulouse cedex 4, France.*

R. Besson
*Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux, CNRS UMR 8517,
Université des Sciences et Technologies de Lille, Bat. C6, 59655 Villeeneuve d'Ascq, France.*

Nicolas Combe*
*Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales, CNRS UPR 8011,
29 rue J. Marvig, BP 94347, 31055 Toulouse cedex 4, France.
Laboratoire de Physique des solides de Toulouse, UMR 5477,
Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne,, 31062 Toulouse cedex 4, France
(Dated: 7 septembre 2006)*

Les matériaux avec des interfaces de basse dimensionalité, c'est-à-dire dont l'un au moins des deux côtés est de basse dimension (2-D, 1-D ou 0-D) présentent un intérêt particulier car leurs propriétés sont dominées par l'interface et donc souvent fort différentes de celles des matériaux massifs correspondants. Ils ont donc des applications nombreuses réelles ou potentielles. La compréhension de la corrélation entre leur structure et leurs propriétés physiques représente un enjeu de taille. Ils sont en général dans un état métastable et leur élaboration n'est pas sans poser de nombreux problèmes. L'étude de leur stabilité et la compréhension des mécanismes de leur synthèse sont donc également importantes en vue d'une maîtrise accrue et d'une amélioration de leurs propriétés. Du fait de la basse dimension, leur structure à l'échelle atomique peut être fort différente de celle à l'état massif et est responsable de leurs propriétés spécifiques. L'étude expérimentale de ces matériaux aux interfaces de basse dimensionalité peut s'avérer difficile et la simulation à l'échelle atomique apparaît alors comme un outil complémentaire privilégié pour leur étude. Nous présentons quelques exemples de telles simulations réalisées sur des matériaux à interfaces 2-D, 1D et 0-D, aussi bien du point de vue de leur stabilité et élaboration que de l'étude de leurs propriétés physiques.

I. INTRODUCTION

La première interface que tout un chacun est à même d'identifier est la surface externe d'un matériau solide, séparant celui-ci du milieu gazeux (assimilable au vide s'il s'agit d'une atmosphère neutre) ou liquide, dans lequel il est immergé. Pour un matériau macroscopique, cette dernière n'a en général qu'une influence marginale sur la plupart de ses propriétés physiques. L'extensivité des grandeurs thermodynamiques macroscopiques d'équilibre qui décrivent les matériaux à l'échelle macroscopique (énergie, entropie, ...) en est la conséquence : c'est l'hypothèse de la limite thermodynamique. Ces matériaux solides sont en général polycristallins, en particulier ceux que l'on trouve dans le milieu naturel, c'est-à-dire constitués de monocristaux de taille micrométrique (matériaux microstructurés). Le joint de grains, surface de séparation entre deux monocristaux ou deux grains du matériau, constitue un autre type d'interface. La taille micrométrique des grains fait qu'il est rare qu'une propriété donnée soit totalement dominée par l'interface. Ce qui ne veut pas dire qu'elles soient sans influence. Les propriétés plastiques des matériaux, qu'elles contrôlent en grande partie, en sont un exemple[?].

La caractéristique première des interfaces est qu'elles correspondent à une zone de moindre cohésion du matériau (moins de liaisons interatomiques). A l'équilibre thermodynamique la surface externe d'un solide devrait être d'énergie totale minimale pour un volume de matière donnée et il ne devrait pas présenter d'interfaces internes (cas d'un matériau monophasé macroscopiquement homogène), ce qui est rarement le cas. Les matériaux solides macroscopiques sont donc en général dans un état d'équilibre thermodynamique métastable. L'expérience montre cependant qu'ils sont, dans la plupart des cas, très stables en l'absence de sollicitation externe et même vis à vis de sollicitations externes tant qu'elles ne sont pas trop importantes (élévation de température modérée par exemple).

*Electronic address: combe@lpst.ups-tlse.fr

Si au contraire, au moins l'un des deux côtés des interfaces présentes dans un matériau est de faible dimension, alors l'interface s'étendra sur une grande partie, si ce n'est la totalité, de la partie de basse dimension et aura une influence prépondérante sur les propriétés physiques du matériau considéré. Ses propriétés seront alors souvent fort différentes de celles du matériau massif correspondant, d'où son intérêt. Les techniques d'élaboration et de synthèse de matériaux développées tout au long du 20^{ème} siècle font que de tels matériaux sont maintenant chose courante. Ils sont en général dans un état métastable à un degré bien supérieur à celui des matériaux microstructurés et leur synthèse n'est pas sans poser de nombreux problèmes. L'étude de leur stabilité et la compréhension des mécanismes de leur élaboration sont donc importantes en vue d'une maîtrise accrue et d'une amélioration de ces propriétés. Du fait de la basse dimension, leur structure à l'échelle atomique peut être fort différente de celle à l'état massif et est responsable de leurs propriétés spécifiques. L'étude expérimentale de ces matériaux aux interfaces de basse dimensionalité peut s'avérer difficile et la simulation à l'échelle atomique apparaît alors comme un outil complémentaire privilégié pour leur étude. Nous présentons quelques exemples de telles simulations réalisées sur des matériaux à interfaces 2-D, 1D et 0-D.

II. INTERFACES DE DIMENSION 2

A. Croissance

Le dépôt peut se faire par différentes techniques comme l'épithaxie par jet moléculaire, l'épithaxie en phase vapeur ou en phase liquide[?]. La figure 1 montre les principaux mécanismes élémentaires mis en jeu lors de l'élaboration de couches minces par dépôt sur un substrat (en général une surface cristalline)[1]. Lors du dépôt, des atomes, molécules ou agrégats [2] sont déposés sur le substrat. Ces entités diffusent aléatoirement jusqu'à être piégées par des marches, des défauts du substrat (dislocations, impuretés), ou par d'autres entités diffusantes pour former des îles [3]. Lorsque l'interaction substrat-dépôt est faible devant l'énergie d'agitation thermique, l'évaporation des entités déposées peut parfois survenir [4]. De même, les îles formées par agrégation des entités déposées peuvent elles aussi diffuser [5].

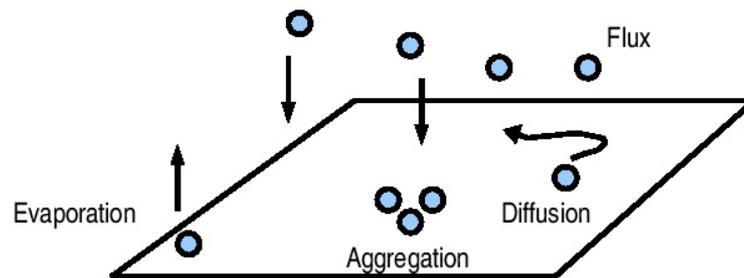


FIG. 1: Les principaux ingrédients mise en jeu lors de la croissance des couches minces.

De manière analogue au mouillage d'une surface par un liquide [6], plusieurs modes de croissance sont observés. Sur un substrat parfaitement plat et exempt de défauts, les entités diffusantes ne peuvent être piégées que par formation d'îles.

- Si ces îles sont bidimensionnelles et si elle croissent jusqu'à coalescer puis former une monocouche, il s'agit d'une croissance couche par couche : ce mode de croissance se nomme Franck-Van der Merwe. Ce mode est l'analogue du mouillage total dans le cas des liquides. Les îles bidimensionnelles peuvent être soit dendritiques soit compactes suivant le coefficient de diffusion des entités le long de l'îles et la réversibilité de l'attachement des entités aux îles [7]. .
- Lorsque les îles sont tridimensionnelles [8, 9], on parle alors de croissance Volmer-Weber. C'est le mode similaire au mouillage partiel dans le cas des liquides.

Alors que le cas des liquides ne présente que deux modes possibles : mouillage total ou partiel, un ingrédient supplémentaire doit être pris en compte dans le cas des solides : les solides sont cristallins et élastiques. L'élasticité peut avoir une rôle prépondérant lors de la croissance. Elle autorise d'autres de modes de croissance. Lors de la croissance InGaAs sur GaAs(001) [10] ou encore Germanium sur Silicium [11], la croissance débute par une croissance couche par couche jusqu'à une certaine hauteur critique (environ 3 monocouches dans le cas du Germanium sur Silicium). Au delà, des îles tridimensionnelles d'une taille typique d'une dizaine de nanomètres apparaissent sur la couche de mouillage. Ce mode de croissance est appelé Stranski-Krastanov. Il est très intéressant pour les applications car il

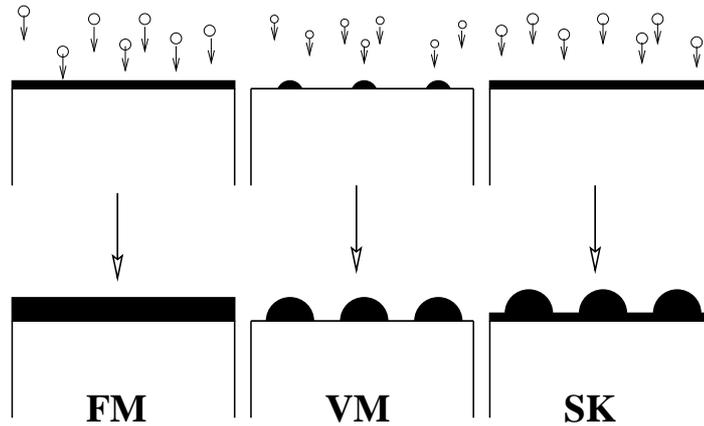


FIG. 2: Les différents modes de croissance des couches contraintes : Frank-Van Der Merwe (FM), Volmer Weber (VM) et Stranski-Krastanov (SK).

permet de former des Boîtes Quantiques de taille nanométrique très facilement. Nous analyserons plus en détails au paragraphe II C le rôle de l'élasticité dans ce mode. La figure 2 résume les différents types de croissance observés.

Au niveau modélisation, même si des simulations de type champs de phase autorise une certaine compréhension des phénomènes de croissance [12], une description précise et correcte du dépôt, de la diffusion et de l'élasticité des matériaux demande une approche atomistique. Le temps caractéristique de la diffusion des entités est de l'ordre de l'inverse de la fréquence de Debye soit environ 1ps. Les vitesses de dépôt sont quant à elle de l'ordre d'une monocouche par seconde. Les échelles de temps et la taille des substrats, tous deux macroscopiques, font que la seule technique de simulation à l'échelle atomique utilisable est l'approche Monte Carlo Cinétique (MCC). On peut alors réaliser celle-ci sur la base de modèles génériques simples d'interaction inter-atomique pour mettre en évidence des comportements type ou chercher à décrire un matériau ou une classe de matériau donnée ce qui suppose de déterminer préalablement les mécanismes élémentaires importants et leurs caractéristiques (énergies d'adsorption, barrières de diffusion, etc ...).

B. Mécanismes élémentaires

L'élaboration de couches minces d'oxydes métalliques (OM) met en jeu une grande variété de phénomènes élémentaires du fait du caractère biatomique du matériau et de son ionicité[?]. Des réactions d'oxydoréduction devront donc se produire sur la surface du substrat. Les modifications considérables de la structure électronique associées font que seule la mécanique quantique est à même de les décrire. La détermination des mécanismes élémentaires ne pourra donc se faire que dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons entrepris l'étude de ces mécanismes dans le cas particulièrement simple de l'homoépitaxie MgO/MgO(001)[?]. Nous présentons les principaux résultats correspondant au dépôt de l'oxygène atomique sur une terrasse parfaite qui sont très certainement représentatifs de ce qu'il peut se produire sur la plupart des surfaces d'oxyde métallique. 2

Dans son état fondamental atomique ($1s^2 2s^2 2p^4$) l'oxygène est polarisé en spin ($S = 1$) alors que dans le cristal MgO de structure NaCl, l'oxygène qui a capté les deux électrons de valence du magnésium est dans un état fondamental ($1s^2 2s^2 2p^6$) non polarisé en spin ($S = 0$) aussi bien en volume que dans la surface (001). Lors du dépôt, il devra donc y avoir

S	E_a (eV)	E_m (eV)
1	-2,3	1,1
0	-1,5	0,4

Tableau 1 : Energies d'absorption, E_a et de diffusion à longue distance, E_m pour l'oxygène atomique sur la surface MgO(001) ~~en fonction de l'état de spin ($S=1 \rightarrow S=0$) qui~~

ne se produira pas nécessairement dans l'étape initiale de l'adsorption sur la surface. La description des premières étapes de l'adsorption de l'oxygène nécessite donc de s'intéresser aux surfaces isoénergétiques d'énergie minimum à $T = 0$ K de O/MgO(001) en fonction de la position de l'oxygène adsorbé sur la surface pour les deux états de spin ($S = 0, 1$) (figure ??). De ces surfaces on peut déduire les sites d'adsorption, les énergies d'adsorption et les barrières de diffusion en fonction de l'état de spin (tableau IIB).

Les points remarquables sont : 1/ il existe un site d'adsorption stable dans les deux états de spin, 2/ le plus stable (fondamental) est celui de $S = 0$, 3/ le site d'adsorption dépend de l'état de spin, 4/ les deux sites d'absorption

ne sont pas des sites du sous-réseau de l'oxygène de la structure NaCl de MgO, 5/ seul l'oxygène polarisé en spin est susceptible de diffuser et 6/ les énergies d'adsorption en position de col sont suffisamment élevées pour que tout phénomène de désorption soit exclu aux températures habituelles de dépôt.

L'adsorption de l'oxygène atomique se fait donc dans l'état excité de surface $S = 1$, géométriquement différent du fondamental, et dans lequel il sera piégé à basse température. A plus haute température, l'oxygène adsorbé sera susceptible de diffuser, puis de se désexciter vers son état fondamental de $S = 0$ dans lequel il sera alors immobilisé. La désexcitation pourra se faire à travers le couplage spin-orbite (non pris en compte dans la description précédente). La faible intensité de ce dernier et les sites différents d'adsorption imposent que la dés-excitation se produise au voisinage d'un point de croisement des deux surfaces de spin, soit dans un état excité de vibration du système.

La configuration de l'oxygène dans son état fondamental de $S = 0$ sur la surface au voisinage immédiat d'un autre oxygène de la surface correspond à la formation avec celui-ci d'une liaison covalente conduisant à la formation d'un ion peroxy O_2^- . Au cours de la croissance, cette liaison devra être cassée avec changement de position de l'ion O de surface vers sa position normale cristalline. Ce qui pourra se produire par exemple lors de la réduction d'oxydo-réduction sur la surface[?] : $Mg + O \rightarrow Mg^{2+}O^{2-}$.

XPS

C. Relaxation de contraintes

Comme nous le soulignons en introduction, l'élasticité des solides jouent en grand rôle lors de la croissance des couches minces. Pour la suite, les entités déposées sur le substrats sont des atomes.

Lors du dépôt, les atomes déposés se placent dans les minima du potentiel inter-atomique défini par les atomes du substrat. Si le paramètre de maille du substrat diffère de celui du matériau déposé, la couche ainsi créée sera contrainte. L'énergie élastique accumulée dans la couche est proportionnelle au volume de matériaux déposé. Deux mécanismes permettant de relaxer les contraintes entrent en compétition [13] :

- création de dislocation : Lorsque l'énergie élastique devient du même ordre de grandeur que l'énergie d'activation d'un défaut structurel.
- création d'îles tridimensionnelles : c'est le mode de croissance Stranski-Krastanov précédemment cité. En effet, lors de la création d'une île, les atomes peuvent relaxer leur paramètre de maille au sommet des îles (cf. fig ??) : le gain en énergie élastique est proportionnelle au volume de l'île. La création d'une île a cependant un coût en énergie de surface. Il existe donc une compétition entre énergie de surface et énergie élastique. La variation totale d'énergie lors de la création d'une île est la soustraction d'un terme proportionnel à la surface de l'île et d'un terme proportionnel au volume de l'île. Une telle approche imposerait donc qu'il existe une énergie d'activation correspondant à une taille critique d'île. Au delà de cette taille, l'île aurait tendance à croître indéfiniment. Cette analyse simpliste ne permet malheureusement pas de rendre compte des résultats expérimentaux.

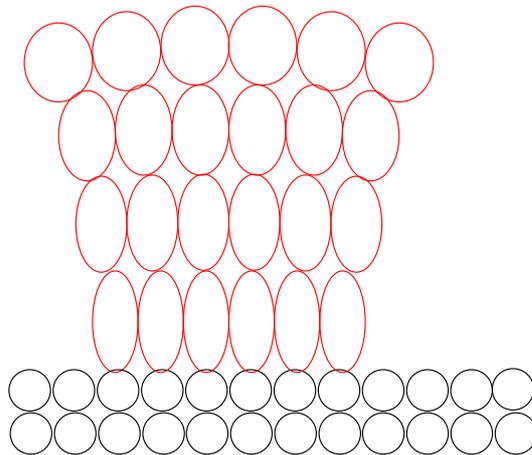


FIG. 3: Illustration de la relaxation des contraintes lors de la création d'îles tridimensionnelles. Le matériaux déposés (rouge) est en tension sur le substrat, le paramètre de maille est relaxé au sommet des îles.

Aussi, de très nombreux travaux théoriques ont porté sur la compréhension de la croissance Stranski-Krastanov [14–24], pour d'une part comprendre les ingrédients élémentaires de cette croissance, et d'autre part pour tenter d'élucider la part de la thermodynamique et de la cinétique.

Au niveau modélisation numérique, la prise en compte de l'élasticité est très coûteuse en temps de calcul. Ainsi, très peu de simulation numérique au niveau atomique ont vu le jour. La prise en compte correcte de l'élasticité demande l'utilisation de potentiels interatomiques à longue portée et une simulation hors réseau. Une simulation type dynamique moléculaire [25] est tout à fait adapté à ces deux contraintes, mais malheureusement complètement inadapté au temps caractéristique du dépôt. Seule une simulation Monte Carlo cinétique autorise une modélisation au niveau atomique [26]. Much, Bielh et Arh [27–30] ont montré dans le cas de matériaux bidimensionnels et en utilisant des potentiels génériques (Lennard-Jones) que les simulations Monte Carlo cinétique permettaient de reproduire qualitativement les résultats expérimentaux : apparition de dislocations et croissance Stranski-Krastanov. Nous effectuons des simulations analogues à celle de Much dans le but de comprendre la part relative de la thermodynamique et de la cinétique dans la croissance Stranski-Krastanov. La figure ?? montre l'apparition de dislocation lors de la croissance d'un film mince avec 4% de désaccord de maille par simulation Monte Carlo : les dislocations naissent à la surface libre du matériaux , s'enterrent et se stabilisent à l'interface des deux matériaux. La figure ?? montre quant à elle la morphologie des îles tridimensionnelles lors de la croissance Stranski-Krastanov par simulation Monte Carlo cinétique avec un désaccord de maille de -4% . La comparaison de ces deux types de simulations nous permettra de déterminer l'importance relative de la cinétique et de la thermodynamique dans lors de la croissance.

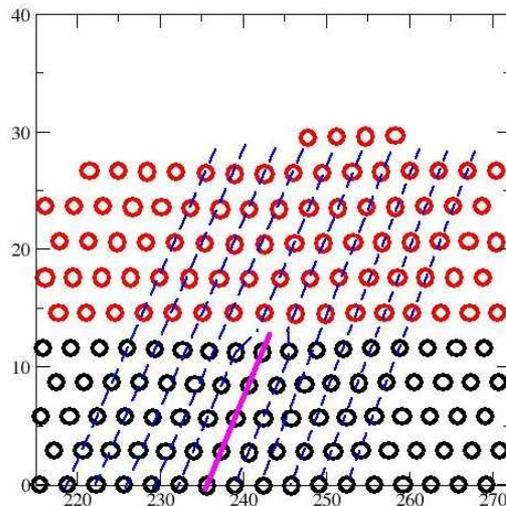


FIG. 4: Apparition de dislocation lors d'une simulation Monte Carlo de croissance de couche contrainte. Le désaccord de maille entre les deux matériaux est de 4%. Les atomes interagissent via un potentiel de paire Lennard-Jones : l'énergie d'interaction réduite est $U/kT = 3.48$.

D. Propriétés magnétiques de couches minces

L'amélioration des systèmes de stockage d'information sur support magnétique ou la réalisation de systèmes à magnétorésistance géante passe par la recherche de matériaux à fort moment magnétique anisotrope. Partant d'un atome à couche ouverte et donc porteur d'un moment magnétique, il perd en général son caractère magnétique à l'état cristallin. Cet effet qui est la conséquence de l'hybridation des états atomiques entre atomes voisins est favorisé par la réduction de la distance inter-atomique et l'augmentation de la coordinance (figure ??). Elaborer un matériau en couche mince bidimensionnelle épitaxié sur un substrat de paramètre de maille supérieur à celui dans son état cristallin est donc un moyen efficace d'augmenter son moment magnétique. Si de plus le matériau du substrat est non magnétique, mais proche du magnétisme on peut alors espérer également un effet supplémentaire par l'apparition de moments induits sur les atomes du substrat par couplage avec ceux de la couche mince. Le couple cobalt - rhodium est particulièrement bien adapté pour cela. Le cobalt cristallise dans la structure hexagonale compacte (hcp) dans laquelle il conserve environ la moitié de son moment magnétique atomique : $\mu(\text{Co}) = 1,58 \mu_B$ par atome de Co ($\mu(\text{Co}) = 3 \mu_B$ à l'état atomique), alors que le rhodium perd la totalité de son moment atomique ($3 \mu_B$) à l'état cristallin (structure cfc). Leur alliage est une solution solide désordonnée sur toute la gamme de composition (cfc pour $x_{\text{Co}} < \approx 0,505$, hcp ensuite). La distance premier voisin dans le rhodium cfc est environ 8% supérieure à celle dans le cobalt.

Moment magnétique induit sur les atomes de rhodium par la monocouche Co(111) en position de subsurface Rh(111) en fonction de la distance à la monocouche. Trait plein : monocouche Co(111) dans le cristal Rh. En insert : énergie d'adsorption de la monocouche en fonction de sa distance à la surface. [r] Nous avons étudié, dans le cadre de la DFT, les propriétés énergétiques et magnétiques d'une monocouche de $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$ en épitaxie sur la surface Rh(111) en fonction de son enfouissement dans la surface[?]. Les résultats correspondant au cas de la monocouche de cobalt pur sont résumés sur la figure IID. Il apparaît que la position la plus stable est en subsurface, la monocouche de Co est alors recouverte d'une monocouche de Rh (insert figure IID). Le cobalt voit son moment magnétique augmenter de plus de 20% ($1,95 \mu_B$) par rapport à sa valeur dans le cristal et il induit sur les rhodiums voisins de forts moments magnétiques présentant des oscillations de type RKKY en fonction de la distance à la monocouche de Co (figure IID). Le moment effectif résultant par atome de Co, c'est-à-dire le moment propre de Co plus la somme des moments induits sur ses voisins Rh s'élève alors à $2,56 \mu_B$ soit une augmentation de 60% environ, l'essentiel de cette augmentation provenant du Rh de surface.

III. INTERFACES DE DIMENSION 1

IV. INTERFACES DE DIMENSION 0

Les nanoparticules sont l'exemple extrême d'un matériau ou l'interface (OD) s'étend à l'ensemble du matériau pour les plus petites d'entre elles. Leurs propriétés structurales et les propriétés physiques qui en résultent sont en général très différentes de celles du cristal correspondant aussi bien sous forme isolée que sous forme d'un polycristal nanostructuré. Le nombre élevé d'atomes constitutifs de chaque nanoparticule, une centaine minimum, fait qu'une approche *ab initio* DFT n'est en général pas possible. On doit alors utiliser des méthodes semi-empiriques avec (liaisons fortes) ou sans (modèles classiques d'interaction interatomique) prise en compte explicite, mais de manière approchée, de la structure électronique. La recherche des structures d'équilibre stable ou métastables se fait alors en dynamique moléculaire (DM) ou en Monte Carlo Metropolis (MCM). Dans le cas de composés, la recherche de la structure chimique d'équilibre ne peut se faire quand à elle qu'avec des modèles d'interaction classique en MCM du fait de la nécessité de faire des échanges entre atomes d'espèces différentes.

A. Nanoparticules libres : structure et magnétisme de nanoparticules d'alliage CoRh

Nous avons étudié l'alliage $\text{Co}_x\text{Rh}_{1-x}$ du paragraphe IID sous forme de nanoparticules de tailles de l'ordre du nanomètre et qui contiennent environ trois à cinq cent atomes[?]. Dans ce type de système, il existe en général un grand nombre de structures (géométriques et ordre chimique) d'énergies très voisines. Il est donc fréquent qu'elles soient synthétisées dans des structures métastables, ce qui rend leur identification difficile. Il faut rechercher dans la simulation aussi bien les structures d'équilibre thermodynamique stables que métastables. Comme on peut le voir sur la figure ?? (b), la structure de ces nanoparticules pour les concentrations riches en Co n'est pas celle du cristal correspondant. En effet les distributions radiales ne présentent plus le pic à $\sqrt{2}d_0$, bien visible sur la nanoparticule riche en Rh (2ième pic) et caractéristique du site octaédrique des structures compactes cfc et hcp. On a également une augmentation significative de la distance premier voisin par rapport au cristal [?], autre indication d'une structure différente de la structure cristalline.

Les simulations que nous avons effectuées par DM et MCM avec un modèle d'interaction de type liaison forte au second moment ajusté sur des données *ab initio* et expérimentales, nous ont permis d'identifier la structure géométrique et l'ordre chimique correspondants. Nous avons pu reproduire avec une très bonne précision les courbes de fonction de distribution radiale de la figure ?? (b) à partir des positions atomiques issues de la simulation (figure ?? (a)). Ces nanoparticules sont à l'équilibre thermodynamique du point de vue de leur ordre chimique qui est différent de celui du cristal (solution solide désordonnée) : grossièrement en forme de peau d'oignon (Co/Rh/Co). C'est cette distribution chimique particulière qui est responsable de l'augmentation de la distance interatomique. On retrouve ici la ségrégation de surface du Co déjà observée dans le cas du cristal (paragraphe IID). Du point de vue géométrique seule les nanoparticules riches en Rh sont dans leur état d'équilibre thermodynamique de type cristallin (hcp ou cfc). Les autres sont dans un état métastable de type vitreux à l'origine de la disparition du pic à $\sqrt{2}d_0$.

B. Réactivité de matériaux nanostructurés

L'étude de matériaux nanostructuré a pris son essor à partir des travaux de Gleiter ([?]) en 1981. Du point de vue de leurs propriétés mécaniques ils sont en général très différents de leurs homologues microstructurés (voir [?] pour

une revue récente). Un des aspects important de leur synthèse, outre la réduction de la taille des grains par différentes techniques, est leur frittage qui doit permettre d'obtenir un matériau de faible porosité, sans qu'il y ait modification de la granulométrie. Synthèse réactive aux interfaces entre V_2O_5 et Cu dans la machine de frittage flash. Profil de composition après un palier d'une minute à 2000°C . Données P. Rozier, CEMES. [r] Nous disposons à Toulouse [?] depuis 2002 d'une machine de frittage flash qui de ce point de vue est particulièrement performante : elle permet d'obtenir en quelques minutes des matériaux avec une porosité inférieure à 1% par frittage à haute température (2000°C , généré par trains de pulses de 3ms de courant continu de $I_{\text{max}} = 8000\text{ A}$ sous $V = 0-5\text{V}$), sous une pression uniaxiale de 200 MPa, dans une matrice en graphite, sous vide secondaire ou en atmosphère neutre. Cette capacité à conserver la nanostructuration résulte de la grande vitesse de montée en température et de refroidissement et de la très faible durée des paliers de frittage (quelques minutes).

On peut également l'utiliser pour la synthèse réactive de matériaux aux interfaces [] comme illustré sur la figure IV.B. Afin d'étudier les mécanismes en jeu dans ce cas, nous avons démarré une étude simplifiée de réactivité aux interfaces sur un système modèle en dynamique moléculaire. A partir de grains de Fe et Al de taille nanométrique formant un polycristal nous avons étudié la formation de l'alliage partiellement ordonné $\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}$ B2 en fonction de la taille de grain (réaction de formation exothermique $\approx 250\text{ meV/at}$ à partir des deux métaux). Le modèle d'interaction utilisé est de type EAM modifié par des termes angulaires[?].

Afin de vérifier l'existence d'une réactivité d'interface et son importance en fonction de la taille de grain, nous avons commencé par étudier un polycristal cubique de 35 \AA de côté constitué de grains monoatomiques de Fe et Al de tailles différentes en relation d'épitaxie et de cohérence parfaite sur un réseau cubique centré avec surfaces libres. Le polycristal est d'abord relaxé par trempe jusqu'à 0 K . On suit alors son évolution à énergie constante avec une température initiale de 100K (figure ??). On n'observe alors de réactivité que pour la plus petite taille de grain et celle-ci est concentrée aux joints de grains avec formation de la phase FeAl B2. Ces premiers résultats sont encourageants et l'étude va se poursuivre avec des polycristaux plus réalistes construits par la méthode des cellules de Delaunay-Voronoi.

-
- [1] A. Pimpinelli and J. Villain, *Physics of Crystal Growth* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
 [2] P. Jensen *et al.*, in *Nanoclusters and Nanocrystals*, edited by H. S. Nalwa (American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, California USA, 2002).
 [3] P. Jensen, Rev. Mod. Phys. **71**, 1695 (1999).
 [4] P. Jensen, H. Larralde, and A. Pimpinelli, Phys. Rev. B **55**, 2556 (1997).
 [5] L. Bardotti *et al.*, Surface Science **367**, 276 (1996).
 [6] P. G. D. Gennes and F. Brochard-Wyart, *Gouttes, bulles, perles et ondes* (Belin, Paris, 2005).
 [7] C. Ratsch, A. Zangwill, P. Smilauer, and D. D. Vvendsky, Phys. Rev. Lett. **72**, 3194 (1994).
 [8] J. C. Heyraud and J. J. Metois, Surface Science **128**, 33 (1983).
 [9] M. M. R. Evans, J. C. Glueckstein, and J. ?Nogami, Phys. Rev. B **53**, 4000 (1996).
 [10] S. Guha, A. Madhukar, and K. C. Rajkumar, Appl. Phys. Lett. **57**, 2110 (1990).
 [11] F. M. Ross, R. M. Tromp, and M. C. Reuter, Science **286**, 1931 (1999).
 [12] K. Kassner *et al.*, Phys. Rev. E **63**, 036117 (2001).
 [13] J. Tersoff and F. K. Legoues, Phys. Rev. Lett. **72**, 3570 (1994).
 [14] V. A. Shchukin and D. Bimberg, Rev. Mod. Phys. **71**, 1125 (1999).
 [15] R. M. Tromp and J. B. Hannon, Surface Review and Letters **9**, 1565 (2002).
 [16] J. Tersoff and R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. **70**, 2782 (1995).
 [17] L. G. Wang, P. Kratzer, M. Scheffler, and N. Moll, Phys. Rev. Lett. **82**, 4042 (1999).
 [18] M. A. Grinfeld, Dokl. Acad. Nauk SSSR **290**, 1358 (1986), [Sov. Phys. Dokl. **31**, 831 (1986)].
 [19] D. J. Srolovitz, Acta metall. **37**, 621 (1989).
 [20] P. Müller and A. Saúl, Surface Science Report **54**, 157 (2004).
 [21] P. Müller and R. Kern, Microsc. Microanal. Microstruct. **8**, 229 (1997).
 [22] R. Kern and P. Müller, Surf. Sci. **392**, 103 (1997).
 [23] P. Müller and R. Kern, J. Crystal Growth **193**, 257 (1998).
 [24] N. Combe, P. Jensen, and J-L. Barrat, Surface Science **490**, 351 (2001).
 [25] P. A. Taylor and B. W. Dodson, Phys. Rev. B **36**, 1355 (1987).
 [26] D. A. Faux *et al.*, Phys. Rev. B **42**, 2914 (1990).
 [27] F. Much and M. Biehl, Europhys. Lett. **63**, 14 (2003).
 [28] M. Biehl, M. Ahr, W. Kinzel, and F. Much, Thin Solid Films **428**, 52 (2003).
 [29] F. Much, M. Ahr, M. Biehl, and W. Kinzel, Comp. Phys. Comm. **147**, 226 (2002).
 [30] F. Much, M. Ahr, M. Biehl, and W. Kinzel, Europhys. Lett. **56**, 791 (2001).