

Nicolas Combe

Rapport de stage de DEA

Modélisation de dépôt de particules sur une surface

sous la direction de Pablo Jensen

Avril-Juin 97

Remerciements

Je tiens à remercier Pablo Jensen qui a bien voulu m'accueillir au Département de Physique des Matériaux de l'université de Lyon à l'occasion de ces trois mois de stage.

Je remercie aussi Mr Alastuey et Mr Peyrard qui ont bien voulu accepter de faire partie de mon jury.

Table des matières

1	Modèle DDA avec diffusion des îlots	3
1.1	Introduction	3
1.2	Dépôt Diffusion Agrégation	3
1.2.1	Description pas à pas	3
1.2.2	Diffusion des îlots	4
1.2.3	Flux haché	5
1.2.4	Validité du modèle	6
1.3	Résultats préliminaires	6
1.3.1	Densité d'îlots en fonction du temps	6
1.3.2	Lois d'échelle	7
1.3.3	Résultats des simulations	8
1.4	Prédiction théorique (Nmovmax=2)	8
1.4.1	Flux continu	8
1.4.2	Flux Haché	12
1.5	Algorithme et programmation	15
1.5.1	Comptage du temps	15
1.5.2	Flux haché	16
1.5.3	Diffusion des îlots	16
1.6	Résultats obtenus	17
1.6.1	Morphologie du film	17
1.6.2	Densité en fonction du taux de couverture	20
1.6.3	Densité en fonction de la fréquence	20
1.6.4	Densité en fonction du flux	21
1.6.5	Importance du Nmovmax	22
1.6.6	Fluctuation et taille du réseau	24
1.7	Interprétation de données expérimentales	24
1.8	Conclusion	27
2	Agrégation réversible	29
2.1	Introduction	29
2.2	Agrégation réversible	29
2.2.1	Description de l'algorithme	29
2.2.2	Loi de probabilité	29
2.3	Prévision théorique	30

2.3.1	Mise en équation	30
2.3.2	Résolution	32
2.3.3	Régimes accessibles et un peu de physique	34
2.4	Algorithme et programmation	35
2.4.1	Comptage du temps	35
2.4.2	Flux haché	36
2.5	Résultats obtenus	37
2.5.1	Densité d'îlots en fonction du taux de couverture	37
2.5.2	Morphologie du réseau	37
2.5.3	Densité en fonction du flux	38
2.5.4	Densité en fonction de la fréquence	38
2.6	Conclusion	43
A	Diagrammes de programmation	46

Introduction

Les techniques expérimentales actuelles permettent, grâce à la microscopie à effet tunnel, de visualiser la croissance des couches minces par dépôt d'atomes. D'autre part, la puissance croissante des ordinateurs permet aujourd'hui d'en faire des modèles réalistes; ce qui était trop cher en temps de calcul et place mémoire il y a 10 ans seulement. Ces deux faits permettent d'étudier et de tenter de comprendre les mécanismes de base de cette croissance, dans le but de la contrôler.

Le principe de la fabrication des couches est très simple: on dépose des atomes à flux constant sur une surface plane. Ces atomes diffusent sur la surface sous l'effet de l'agitation thermique, se collent lorsqu'ils se rencontrent et créent ainsi des îlots (ils peuvent aussi à priori se décoller). Malgré cette simplicité, il est difficile de prédire la morphologie des dépôts. En effet, la croissance se faisant généralement hors équilibre thermodynamique, la structure de la couche sera largement déterminée par la cinétique. En changeant les paramètres de l'expérience (qui seront autant de degrés de liberté), on pourra privilégier certains des phénomènes, la morphologie de film ainsi que le régime de croissance en étant considérablement affectés. Un de ces paramètres essentiels est la température du substrat: en effet, on s'attend à obtenir des îlots assez ramifiés dans le cas d'une faible température car le temps caractéristique pour que les atomes se décollent sera beaucoup plus grand que le temps caractéristique de la croissance déterminé par le flux. En revanche, on obtiendra des îlots plutôt compacts à haute température puisque les atomes auront le temps de se décoller des îlots et donc ils trouveront les sites énergétiquement favorables (à grand nombre de voisins) pour former des îlots compacts.

Nous introduisons dans ce mémoire un deuxième paramètre qui nous permettra de jouer avec la cinétique et d'obtenir différents régimes de croissance pour une température donnée et un flux moyen donné: le flux *haché*. Sur une période de temps $1/f$, le flux F_i est allumé pendant une fraction du temps d et éteint pendant le reste du temps: le flux est alors haché à une fréquence f et le flux moyen est alors $F_i d$. Notons que si la température a une action globale modifiant un grand nombre de phénomènes (coefficients de diffusion, probabilité de casser une liaison ...), l'utilisation d'un flux haché permet de mieux cibler les effets. On peut ainsi avoir un contrôle des régimes de croissance en vue de diverses applications.

L'étude de la croissance des films fins est d'une importance considérable et trouve des applications dans plusieurs domaines tels que les traitements optiques, la protection contre la corrosion et la fabrication des semi-conducteurs [1]. Nous allons développer dans ce rapport deux modèles de croissance différents : dans le premier, nous interdirons aux atomes de se décoller des îlots mais permettrons aux îlots de bouger : il s'agit d'un modèle d'agrégation irréversible qui conduit à des îlots ramifiés. Dans un deuxième temps, nous étudierons un modèle d'agrégation réversible, où l'on autorisera les atomes à se décoller des îlots : nous établirons dans quelles limites ces modèles sont valables.

Chapitre 1

Modèle DDA avec diffusion des îlots

1.1 Introduction

Nous allons essayer de décrire au mieux les expériences faites au laboratoire. Celles-ci consistent en un dépôt d'atomes ou d'agrégats sur une surface jusqu'à un taux de couverture donné (nous verrons comment le fixer plus tard). Nous allons tout d'abord étudier le modèle DDA : Dépôt, Diffusion, Agrégation. Ce modèle d'agrégation irréversible permet d'obtenir ,comme nous le verrons une image de la surface en bon accord avec les résultats obtenus dans certaines expériences.

1.2 Dépôt Diffusion Agrégation

1.2.1 Description pas à pas

Ce modèle est défini de la façon suivante :

Dépôt

Les particules (atomes ou agrégats), que l'on appellera par la suite monomères pour plus de généralité, sont déposées au hasard sur un réseau carré ou triangulaire, avec un flux F par site du réseau et par unité de temps.

Diffusion

On fait se déplacer tous les monomères du réseau sur une distance d'un site pendant une unité de temps.

Agrégation

Lorsque deux monomères occupent des sites voisins, ils se collent irréversiblement et forment un îlot.

Précisons enfin que lorsqu'un monomère tombe directement sur un îlot, il n'a

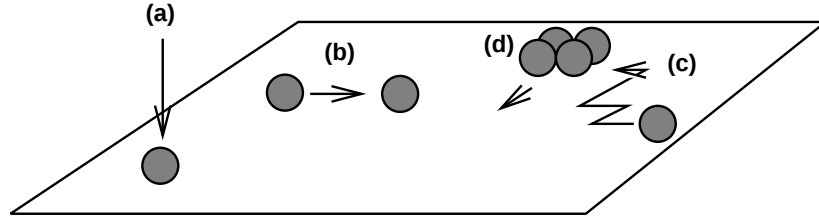


FIG. 1.1 – *Illustration des phénomènes pris en compte par notre modèle : (a) Dépôt, (b) rencontre monomère-monomère et donc nucléation d'un îlot, (c) Diffusion des monomères vers les îlots, (d) Mouvement des îlots*

aucun effet sur le système et on l'ignore.

la figure 1.1 résume les différents processus dont on tiendra compte.

1.2.2 Diffusion des îlots

On peut compliquer ce modèle en considérant que les îlots de taille raisonnable peuvent aussi diffuser (cf figure 1.1). En effet, dans l'expérience, il paraît logique de considérer le mouvement des îlots; on peut supposer logiquement que le coefficient de diffusion d'un îlot formé de n atomes va décroître avec n . Ainsi, dans notre modèle, on instaure d'une part, un coefficient qui décroît en loi de puissance en fonction de la taille de l'îlot (dans les simulations, nous utiliserons une loi en $1/n$), et d'autre part, une taille limite à partir de laquelle les îlots ne sont plus autorisés à bouger. On l'appellera N_{movmax} .

Remarque :

Lorsque l'on fait diffuser les îlots, le fait de les faire bouger d'un seul bloc, sans en changer la forme est bien évidemment discutable. En effet, dans l'expérience, lorsqu'un îlot composé de quelques monomères bouge, faire bouger l'îlot d'un seul bloc sera quelque chose de très cher en énergie, et on aura plutôt des mouvements des monomères du bord de l'îlot. Mais si l'îlot est suffisamment petit, typiquement, composé d'un nombre de monomères inférieurs à 6 ou 7, faire bouger les monomères du bord de l'îlot sera pratiquement équivalent à faire bouger l'îlot d'un bloc, d'autant plus que le mouvement des gros îlots sera très rare en raison de la loi donnant le coefficient de diffusion en fonction de la taille de l'îlot; c'est pourquoi, les résultats de nos simulations resteront valables puisque les N_{movmax} utilisés ne seront jamais supérieurs à 6.

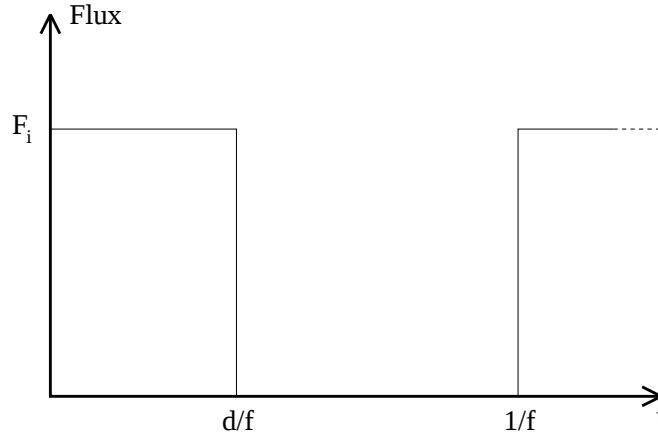


FIG. 1.2 – Illustration du flux haché

1.2.3 Flux haché

Une des expériences effectuées au laboratoire, utilise un laser pulsé pour créer des agrégats qui se déposent ensuite sur une surface de graphite. Ainsi, cette expérience ne s'effectue pas avec un flux continu, mais avec un flux, que l'on peut considérer en première approximation comme haché. Nous allons par conséquent introduire un flux haché dans nos simulations.

D'autre part, d'un point de vue plus théorique, il peut être intéressant de prendre un flux haché au lieu d'un flux continu. En effet, avec un flux continu, on arrive rapidement à un état "stationnaire", où le nombre de monomères arrivant sur le substrat est égal au nombre de monomères disparaissant par agrégation avec un autre monomère, ou avec un îlot. Alors que l'utilisation d'un flux haché permettra d'obtenir des comportements plus intéressants : notamment, l'état stationnaire dont j'ai parlé pourra ne jamais être atteint si la période pendant laquelle le flux est allumé est trop courte. On agit alors directement sur la cinétique.

L'introduction de ce flux haché permet d'avoir un paramètre de contrôle de la croissance supplémentaire, ce qui, on espère, nous permettra d'atteindre de nouveau régime de croissance.

La fréquence du hachage sera nommée f , et on appellera d , la fraction de temps pendant laquelle le flux est allumé. La figure 1.2 illustre la dépendance du flux en fonction du temps.

Remarque :

En fait, parler d'état stationnaire est un abus de langage. Cet état correspond, comme je l'ai déjà expliqué, à un équilibre entre le nombre de monomères qui disparaissent par agrégation et celui qui sont déposés.

On tient simplement compte du fait que l'on a plusieurs échelles de temps dans ce

problème : une échelle de temps rapide (évolution de la concentration en monomères) et une échelle de temps plus lente (évolution de la concentration en îlots).

1.2.4 Validité du modèle

Ce modèle interdit aux monomères de se détacher des îlots une fois qu'ils s'y sont collés. Ce modèle ne sera donc pas adapté aux expériences faites à hautes températures où l'énergie d'agitation thermique devient non négligeable par rapport à l'énergie de liaison entre particules. Les énergies de liaison entre particules étant de l'ordre de l'électron Volts, on peut prévoir que ce modèle nous donnera de bons résultats jusqu'à des températures de l'ordre de la température ambiante. D'autre part, ce modèle est bien adapté au dépôt d'agrégats, puisque ces derniers créeront des liaisons fortes entre eux lors de leurs rencontre. D'autre part, on peut d'ores et déjà prédire que les îlots obtenus seront ramifiés et ce modèle ne permettra pas d'obtenir des îlots compacts (car une particule donnée ne se placera pas de manière privilégiée dans un site avec beaucoup de voisins).

1.3 Résultats préliminaires

1.3.1 Densité d'îlots en fonction du temps

Examinons la densité d'îlots (densité moyenne) en fonction du taux de couverture (ou du temps) dans le cas le plus simple, où l'on a un N_{movmax} égal à 1 (seuls les monomères sont autorisés à bouger) et pour un flux continu. Comme on l'observe sur la figure 1.3, la densité en îlots commence par augmenter : en effet, les monomères diffusent, se rencontrent et créent des îlots; La densité passe ensuite par un maximum: on ne crée plus d'îlot, tous les monomères arrivant vont se coller sur un îlot déjà existant, ils n'ont pas le temps de se coller entre eux car la distance moyenne entre îlot (qui est de l'ordre de $N^{-1/2}$, où N est la densité en îlots) est plus courte que la distance moyenne entre monomères; puis la densité diminue: les îlots deviennent de plus en plus gros et finissent par se toucher, le nombre d'îlots diminue alors.

La densité d'îlots atteint son maximum pour un taux de couverture d'environ 0.15.

Dorénavant, nous allons nous fixer une valeur du taux de couverture à partir duquel nous arrêterons les simulations, cette valeur sera prise égale à 0.15 et correspond au maximum de la densité en îlots.

Nous allons rappeler à présent les résultats théoriques pour un N_{movmax} égal à 1, dans le cas d'un flux haché obtenus par Jensen et Niemeyer [2].

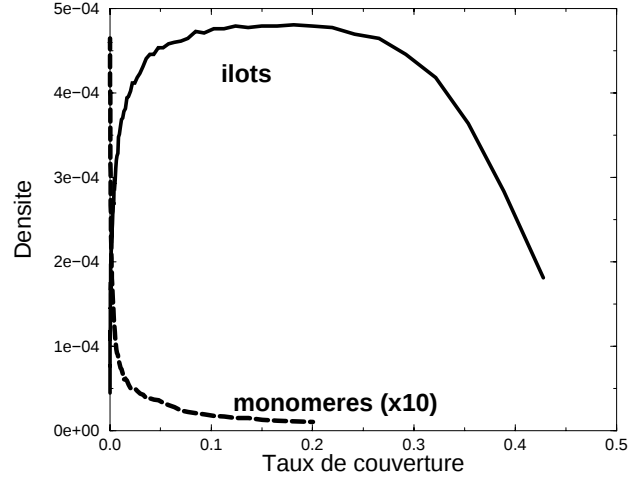


FIG. 1.3 – Variation de la densité en îlots et en monomères en fonction du taux de couverture, pour un flux continu de $1E-7$, un N_{movmax} de 1.

1.3.2 Lois d'échelle

Dans le cas où seul les monomères bougent, il a déjà été montré que l'on peut prévoir les variations de la densité d'îlots en fonction du flux F_i (valeur du flux lorsque ce dernier est allumé), de la fréquence f , et de la fraction d de temps pendant laquelle le flux est allumé (cf figure 1.2) [2].

Si on appelle τ_m , le temps nécessaire au système pour atteindre l'état "stationnaire" (pour la concentration en monomères) dont j'ai parlé ci-dessus, alors on peut distinguer trois régimes :

Pour les faibles fréquences ($\tau_m \ll d/f$), la concentration moyenne en monomères atteint sa valeur d'état stationnaire presque instantanément lorsque le flux est allumé, et s'annule instantanément lorsque le flux est éteint, ainsi rien ne se passe lorsque le flux est éteint.

Par conséquent, la loi suivie par la densité d'îlot est alors la même que pour un flux continu :

$$N_{bf} \sim \left(\frac{F_i}{D} \right)^\chi \quad (1.1)$$

Avec $\chi = 0.36$ [3].

Pour les fréquences intermédiaires, où $d/f \ll \tau_m \ll 1/f$, la concentration n'atteint alors jamais son état stable, elle n'arrête pas de fluctuer, s'annulant avant la fin de chaque période. La loi d'échelle obtenue par Jensen et Niemeyer [2] est alors la suivante :

$$N \sim \left(\frac{F_i d}{f} \right)^{1/2} \quad (1.2)$$

Dans le cas des hautes fréquences $\tau_m \gg 1/f$, la densité en monomères n'a pas le temps de retourner à 0 lors de chaque période, et ainsi, on va atteindre un état stable, les monomères voyant en fait, un flux moyen arrivant sur eux, c'est à dire $F_{av} = F_i d$:

$$N_{hf} \sim \left(\frac{F_i d}{D} \right)^x \quad (1.3)$$

1.3.3 Résultats des simulations

Lorsqu'on trace la densité en îlots en fonction de la fréquence (figure 1.4) [2], on voit alors très nettement trois régimes : Deux régimes hautes et basses fréquences où la densité en îlot ne dépend pas de la fréquence, et un régime intermédiaire, où l'on retrouve une pente de coefficient directeur 1/2 en accord avec les lois d'échelle citées ci-dessus. On peut d'autre part remarquer, que le saut de densité entre les deux régimes hautes et basses fréquences, correspond bien à un rapport des densités $\frac{N_{hf}}{N_{bf}} = \left(\frac{F_{av}}{F} \right)^x = d^x$.

Après avoir rappeler ces quelques résultats, nous allons maintenant nous intéresser au cas où le Nmovmax est supérieur à 1, ce qui a été l'objet de mon stage.

1.4 Prédiction théorique (Nmovmax=2)

Cette partie va être consacrée à l'étude du cas où les dimères bougent. On peut s'attendre à des changements par rapport au cas précédent : en effet, lorsque le flux est éteint, par exemple, alors que dans le régime basse fréquence, on avait plus de monomères et donc rien ne se passait; avec le mouvement des dimères, on peut espérer que ceux-ci diffusent et modifient les résultats obtenus.

1.4.1 Flux continu

Nous allons ici traiter le cas du flux continu, dont les résultats pourront être réutilisés dans le cas du flux haché. Appelons ρ_1 la densité moyenne de monomères, ρ_2 celle des dimères et enfin N la densité des îlots de taille supérieure à deux. On nommera D_1 le coefficient de diffusion des monomères et D_2 celui des dimères. Dans toutes la suite, nous supposons que D_1 et D_2 sont du même ordre de grandeur.

Remarque :

Les densités que nous avons définies sont des densités moyennées sur le réseau. On ne tient donc pas compte des inhomogénéité d'espace, mais on étudie simplement les variations temporelles de ces quantités.

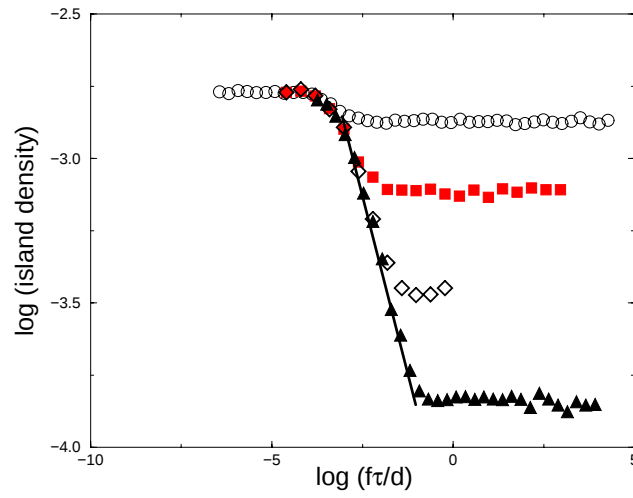


FIG. 1.4 – Variation de la densité en îlots en fonction de la fréquence, pour un flux de $1E-7$, des valeurs différentes de la durée : $d=0.5$ (cercles), $d=0.1$ (carrés), $d=0.01$ (losanges), $d=0.001$ (Triangles). La droite a une pente de 0.5 en bonne accord avec les prédictions. Courbe tiré de [2]

Mise en équation du problème

Déterminons les équations que doivent vérifier ρ_1 , ρ_2 et N . Nous allons utiliser des équations approchées qui ont déjà permis [3, 4, 5, 6] d'obtenir une bonne description des phénomènes observés.

Pour ce qui est des monomères :

$$\frac{d\rho_1}{dt} = F - D_1(\rho_1)^2 - D_1\rho_1 N - D_1\rho_1\rho_2 \quad (1.4)$$

Dans le membre de droite, le premier terme désigne le dépôt des monomères sur la surface. Le trois derniers termes désignent la diminution du nombre de monomères par agrégation monomère-monomère, monomère-îlot et monomère-dimère.

Remarque :

Rigoureusement, le terme d'agrégation monomère-monomère, par exemple devrait s'écrire $-\sigma_1\rho_1$, où σ_1 serait l'équivalent d'une section efficace pour ces rencontres; mais il a été démontré [4] que σ_1 valait $D_1\rho_1$ dans l'approximation du champ moyen, ce qui valide notre expression.

Pour ce qui est des dimères :

$$\frac{d\rho_2}{dt} = D_1(\rho_1)^2 - D_2\rho_2 N - D_1\rho_1\rho_2 - D_2(\rho_2)^2 \quad (1.5)$$

Dans le membre de droite, le premier terme désigne la création de dimère par agrégation monomère-monomère. Les trois derniers termes désignent la disparition des dimères par agrégation dimère-îlot, dimère-monomère et dimère-dimère. On a volontairement omis tous les facteurs numériques étant donné que l'on cherche des lois d'échelle.

On se place dans le régime "stationnaire" ($\dot{\rho}_1 = \dot{\rho}_2 = 0$) dont j'ai parlé auparavant, et donc, on a :

$$F = D_1(\rho_1)^2 + D_1\rho_1 N + D_1\rho_1\rho_2 \quad (1.6)$$

$$D_1(\rho_1)^2 = D_2\rho_2 N + D_1\rho_1\rho_2 + D_2(\rho_2)^2 \quad (1.7)$$

Ils nous restent une dernière équation à déterminer pour avoir autant d'équations que d'inconnues (les inconnues étant ρ_1, ρ_2, N).

Soit $1/\tau_{nuc}$ le taux de nucléation par unité de temps et unité de surface. La nucléation d'un îlot se produit avec une probabilité : $D_2(\rho_2)^2 + D_1\rho_1\rho_2$ et par conséquent, on a :

$$1/\tau_{nuc} = D_2(\rho_2)^2 + D_1\rho_1\rho_2 \quad (1.8)$$

D'autre part, un seul îlot occupe, en moyenne l'aire définie par $l_s^2 = 1/N$, on ne doit avoir qu'une seule nucléation possible en moyenne dans cette aire pendant le temps t_c nécessaire à la croissance des îlots pour arriver au contact. Et donc :

$$1/\tau_{nuc} = \frac{N}{t_c} \quad (1.9)$$

Or l'aire d'un îlot de taille R croît par capture des monomères qui tombent dans une aire d'ordre $l_s^2 = 1/N$ et donc $R^2 = \frac{Ft}{N}$. Pour $t = t_c$, on doit avoir $R^2 = l_s^2 = 1/N$ et donc $t_c = 1/F$. Les équations (1.8) et (1.9) nous donnent donc :

$$FN = D_2(\rho_2)^2 + D_1\rho_1\rho_2 \quad (1.10)$$

On a donc à présent les trois équations qui doivent nous permettre de résoudre le problème.

$$F = D_1(\rho_1)^2 + D_1\rho_1N + D_1\rho_1\rho_2 \quad (1.11)$$

$$D_1(\rho_1)^2 = D_2\rho_2N + D_1\rho_1\rho_2 + D_2(\rho_2)^2 \quad (1.12)$$

$$FN = D_2(\rho_2)^2 + D_1\rho_1\rho_2 \quad (1.13)$$

Résolution et lois d'échelle

Nous allons à présent essayer de résoudre ces équations afin de déterminer la densité d'îlots en fonction des paramètres du problème : F, D_1, D_2 .

On remarque que ces équations sont non-linéaires et qu'il va par conséquent, être difficile de les résoudre sans approximation.

Nous allons faire une première approximation qui consiste à dire que la densité en dimères est négligeable par rapport à la densité en îlots, hypothèse que nous vérifierons à posteriori. On peut donc éliminer le terme en $(\rho_2)^2$ dans l'équation (1.12) et le terme en $D_1\rho_1\rho_2$ dans l'équation (1.11).

Les équations se réduisent alors à :

$$F = D_1(\rho_1)^2 + D_1\rho_1N \quad (1.14)$$

$$D_1(\rho_1)^2 = D_2\rho_2N + D_1\rho_1\rho_2 \quad (1.15)$$

$$FN = D_2(\rho_2)^2 + D_1\rho_1\rho_2 \quad (1.16)$$

Si dans l'équation (1.14), on pose $\rho_1 = \left(\frac{F}{D_1N}\right)\alpha_1$ où α_1 est la nouvelle variable sans dimension d'ordre 1, on obtient alors l'équation sans dimension :

$$1 = \alpha_1 + \gamma\alpha_1^2 \quad (1.17)$$

où $\gamma = \frac{F}{D_1N^2}$.

On peut interpréter γ comme $\frac{\rho_{1max}}{N}$, ou encore comme $\frac{\tau_1}{\tau_N}$ où $\tau_1 = \frac{1}{D_1N}$ est le temps que met un monomère pour aller se coller sur un îlot, et $\tau_N = \frac{N}{F}$ est le temps séparant deux dépôts de particules dans une aire $l_s^2 = 1/N$. Nous allons nous placer dans le cas $\gamma \ll 1$, le nombre de monomères est très inférieur au nombre d'îlots, ce qui a pour conséquence que le flux est suffisamment faible pour que l'élimination des monomères se fassent majoritairement par agrégation monomère-îlot (nos simulations seront toujours effectuées dans ce cas). On obtient donc directement $\rho_1 = \frac{F}{D_1N}$. En réinjectant dans l'équation (1.15), on obtient :

$$\rho_2\left(1 + \frac{D_1}{D_2}\gamma\right) = \frac{D_1}{D_2N} \left(\frac{F}{D_1N}\right)^2 \quad (1.18)$$

Et donc d'après notre hypothèse sur γ et puisqu'on a supposé au départ $\frac{D_1}{D_2} \sim 1$:

$$\rho_2 \approx \frac{D_1}{D_2 N} \left(\frac{F}{D_1 N} \right)^2 \quad (1.19)$$

On est alors en mesure de vérifier notre première hypothèse, à savoir ρ_2 petit devant N :

$$\frac{\rho_2}{N} \approx \frac{D_1}{D_2} \gamma^2 \ll 1 \quad (1.20)$$

Puis enfin en réintroduisant dans (1.16), on obtient :

$$N^5 = \frac{D_1}{D_2} \left(\frac{F}{D_1} \right)^2 (1 + \gamma) \quad (1.21)$$

Soit :

$$N \sim \left(\frac{F}{D_1} \right)^{\frac{2}{5}} \quad (1.22)$$

Rappelons que la seule hypothèse que l'on a faite est $\gamma \ll 1$, ce qui correspond à $\left(\frac{F}{D_1} \right)^{1/5} \ll 1$, ce qui sera toujours le cas dans nos simulations puisque $\left(\frac{F}{D_1} \right)$ sera toujours inférieur à 10^{-5} . Remarquons que l'exposant trouvé est $2/5$, alors que dans le cas où seuls les monomères peuvent bouger, on avait un coefficient 0.36. Cette différence de pente est suffisamment importante pour être mise en évidence par nos simulations comme nous le verrons ci-dessous.

Après avoir obtenu la loi donnant la densité d'îlots en fonction du flux dans le cas du flux continu, déterminons maintenant la loi dans le cas d'un flux haché.

1.4.2 Flux Haché

Comme auparavant, j'appellerai τ_m le temps pour atteindre l'état stationnaire dont j'ai parlé, on distinguera donc τ_{m_1} pour les monomères et τ_{m_2} pour les dimères; on supposera que ces temps sont du même ordre de grandeur mais ne sont pas égaux (hypothèse $D_1 \approx D_2$). On distingue alors les trois régimes que l'on avait déjà distingués dans le cas où seuls les monomères bougeaient.

Pour les faibles fréquences ($\tau_{m_1}, \tau_{m_2} \ll d/f$), comme auparavant, le système ne voit que le flux instantané et il ne se passe rien dans la phase où le flux est éteint, on a donc :

$$N \sim \left(\frac{F_i}{D_1} \right)^{\frac{2}{5}} \quad (1.23)$$

Pour les hautes fréquences ($\tau_{m_1}, \tau_{m_2} \gg 1/f$), de même, le système ne voit qu'un flux moyen et donc la loi d'échelle s'écrit :

$$N \sim \left(\frac{F_i d}{D_1} \right)^{\frac{2}{5}} \quad (1.24)$$

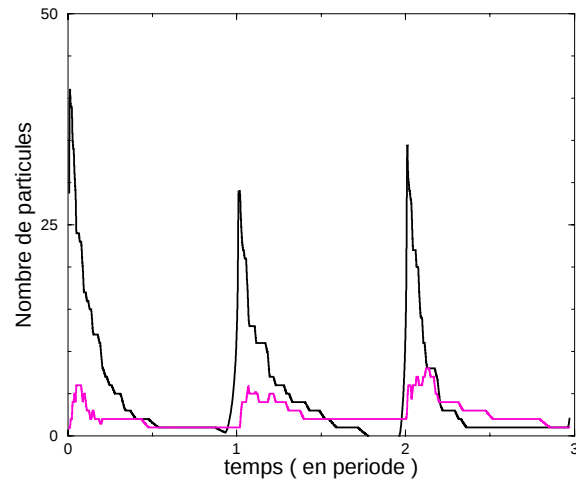


FIG. 1.5 – Évolution du nombre de monomères (courbe en noir) et de dimères (courbe en gris) en fonction du temps (mesuré en par unité de période). Ces courbes ont été obtenues sur un réseau de $L=400$ pour une durée de 0.01, une fréquence $3E-5$, un flux de $7E-7$, avec un N_{movmax} de 2 et pour un taux de couverture de 0.002 (on a choisi un taux aussi faible pour avoir un nombre de monomères et de dimères assez important). D'autre part, pour que le graphe soit plus lisible, on a effectué une moyenne sur 100 points (c'est pourquoi les concentrations en monomères et en dimères commencent à croître avant le début de chaque période).

Pour le cas des fréquences intermédiaires ($d/f \ll \tau_{m_1}, \tau_{m_2} \ll 1/f$), nous ne pouvons nous ramener au cas du flux continu, effectuons donc un bilan détaillé.

A chaque période, les densités en monomères et en dimères commencent par augmenter, passent par un maximum lorsque le flux est coupé, puis diminuent et s'annulent à la fin de la période : la figure 1.5 montre cette évolution obtenue par simulation. On va donc être obligé de résoudre directement les équations qui régissent ces quantités et de les intégrer sur chaque période, puis de dénombrer le nombre de période.

Les équations que l'on va utiliser sont les équations (1.4) et (1.5), où l'on va directement faire les approximations $\gamma \ll 1$ et $\rho_2 \ll N$ ce qui nous amène aux équations (pour $t < d/f$ soit le flux est allumé) :

$$\frac{d\rho_1}{dt} = F - D_1\rho_1 N \quad (1.25)$$

$$\frac{d\rho_2}{dt} = D_1(\rho_1)^2 - D_2\rho_2 N \quad (1.26)$$

La résolution de ces équations (à N constant) nous donne (les conditions aux limites sont $\rho_1(t=0) = 0$ et $\rho_2(t=0) = 0$) :

$$\rho_1 = \frac{F}{D_1 N} (1 - \exp(-t/\tau_{m_1})) \quad (1.27)$$

$$\begin{aligned} \rho_2 = & \frac{D_1}{D_2 N} \left(\frac{F}{D_1 N} \right)^2 \left(1 - \exp(-t/\tau_{m_2}) - \frac{2D_2}{D_2 - D_1} (\exp(-t/\tau_{m_1}) - \exp(-t/\tau_{m_2})) \right) \\ & + \frac{D_1}{D_2 N} \left(\frac{F}{D_1 N} \right)^2 \left(\frac{D_2}{D_2 - 2D_1} (\exp(-2t/\tau_{m_1}) - \exp(-t/\tau_{m_2})) \right) \end{aligned} \quad (1.28)$$

où $\tau_{m_1} = \frac{1}{D_1 N}$ et $\tau_{m_2} = \frac{1}{D_2 N}$ (supposés constants à l'échelle d'une période). On en déduit alors la valeur maximale de ces densités pour le temps d/f . Mais étant donné qu'on a supposé $d/f \ll \tau_{m_1}, \tau_{m_2}$, on peut faire un développement limité à l'ordre le plus bas en $\frac{d}{f\tau_{m_1}}$; on obtient alors :

$$\rho_1(t = d/f) = Fd/f \quad (1.29)$$

$$\rho_2(t = d/f) = \frac{D_1}{3} F^2 (d/f)^3 \quad (1.30)$$

Puis, de même, on résout les équations dans le cas où le flux est éteint et on trouve :

$$\rho_1 = Fd/f \exp(-t/\tau_{m_1}) \quad (1.31)$$

$$\begin{aligned} \rho_2 = & \frac{D_1}{3} F^2 (d/f)^3 \exp(-t/\tau_{m_2}) + \\ & \left(\frac{Fd}{f} \right)^2 \frac{D_1}{(D_2 - 2D_1)N} (\exp(-2t/\tau_{m_1}) - \exp(-t/\tau_{m_2})) \end{aligned} \quad (1.32)$$

On peut maintenant calculer l'accroissement de la densité en îlot à chaque cycle :

$$\Delta N_{periode} = \int_{cycle} D_1 \rho_1 \rho_2 dt \quad (1.33)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{D_1^2}{3N(D_2 + D_1)} F^3 (d/f)^4 + \\ &\quad (Fd/f)^3 \frac{1}{N^2(D_1 + D_2)} + \\ &\quad \frac{D_1^2 F^3}{15} (d/f)^5 \end{aligned} \quad (1.34)$$

Que l'on peut mettre sous la forme :

$$\Delta N_{periode} = (Fd/f)^3 \frac{1}{N^2(D_1 + D_2)} \left(\frac{d}{f\tau_{m_1}} + 1 + \left(\frac{d}{f\tau_{m_1}} \right)^2 \left(1 + \frac{\tau_{m_1}}{\tau_{m_2}} \right) \right) \quad (1.35)$$

Des trois termes du membre de droite, c'est le deuxième terme le plus important (il a la plus petite puissance de $\frac{d}{f\tau_{m_1}}$ que l'on a supposé très inférieur à 1) et on a donc :

$$\Delta N_{periode} \sim \left(\frac{Fd}{f} \right)^3 \frac{1}{N^2(D_1 + D_2)} \quad (1.36)$$

soit :

$$\Delta N_{periode}^3 \sim (Fd/f)^3 \frac{1}{(D_1 + D_2)} \quad (1.37)$$

Or, pour un taux de couverture $Cove$, le nombre de périodes effectuées est :

$$n_{periode} = Cove (Fd/f)^{-1} \approx (Fd/f)^{-1} \quad (1.38)$$

Et donc on trouve finalement une loi d'échelle pour le cas des régimes intermédiaires :

$$N \sim \left(\frac{Fd}{f} \right)^{2/3} \frac{1}{(D_1 + D_2)^{1/3}} \quad (1.39)$$

1.5 Algorithme et programmation

La programmation du modèle utilisé nécessite quelques précisions. En effet, on doit à la fois déposer des particules sur le réseau, en faire diffuser, et compter le temps correctement (ce qui est essentiel pour le flux haché).

1.5.1 Comptage du temps

Afin de compter le temps correctement, on effectue une simulation Monte-Carlo. Pendant une unité de temps τ , on doit faire bouger $NClueff$ îlots (ce

qui comprend à la fois les monomères et les îlots de taille inférieure à N_{movmax}), et déposer $Drops$ particules (où $Drops$ est le produit du flux incident par la surface du réseau et par τ). Dans nos simulations, on effectuera une seule de ces opérations pendant le temps $dt = \tau / (Drops + N_{Clueff})$: le dépôt de particules sera fait avec une probabilité $Drops / (Drops + N_{Clueff})$ et la diffusion d'une particule avec une probabilité $N_{Clueff} / (Drops + N_{Clueff})$.

Vérifications

Vérifions que cette analyse est bien compatible avec le phénomène physique : une particule diffuse en un temps $dt = \tau / (Drops + N_{Clueff})$, et la probabilité de faire diffuser la particule est $P = N_{Clueff} / (Drops + N_{Clueff})$, on a donc $P/dt = N_{Clueff} / \tau$ particules qui diffuse par unité de temps ou encore N_{Clueff} particules qui diffusent pendant le temps τ ; on vérifierait de même que $Drops$ particules sont déposées pendant un temps τ , ce qui valide donc bien notre algorithme.

Remarque : unité de temps

Nous n'avons pas précisé quelle était l'unité de temps et comment la déterminer. τ représente le temps mis par une particule pour passer d'un site du réseau au site voisin, donc si a est le pas du réseau (que l'on peut prendre égal à la taille moyennes des monomères), on peut relier a à τ à l'aide du coefficient de diffusion D des monomères :

$$4a^2 = D\tau \quad (1.40)$$

Dans la plupart de nos simulations nous avons normalisé le temps en posant $\tau = 1$, et en le prenant comme unité de temps. Et de même, nous avons normalisé les longueurs en prenant $a=1$.

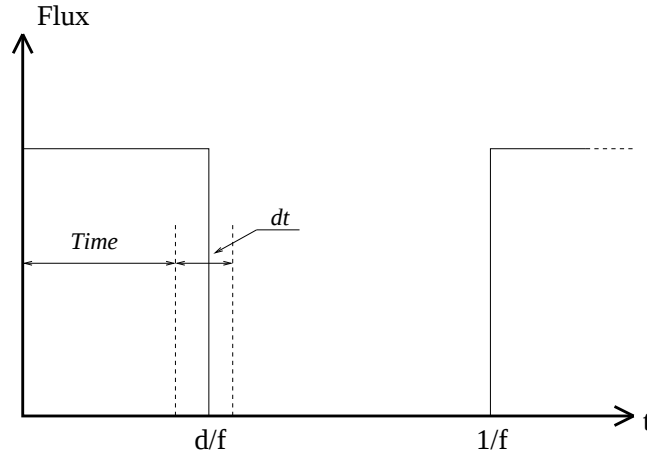
L'équation (1.40) nous permettra de faire le lien entre les résultats de nos simulations et les résultats obtenus dans les expériences.

1.5.2 Flux haché

La présence du flux haché complique légèrement l'analyse faite ci-dessus. En effet, le fait que le flux incident passe de F_i à 0 peut poser un problème : si, par exemple au temps t , le flux vaut F_i mais qu'au temps $t+dt$, on est dans le régime où le flux est nul (cf figure 1.6), on ferait déposer trop de particules en suivant le raisonnement ci-dessus. Pour rétablir le bilan lorsque l'on se trouve dans ce cas, on rajoute une probabilité d'effectuer une action qui vaut $dt / (t_{chge} - t)$ où t_{chge} est le moment où le flux change de valeur.

1.5.3 Diffusion des îlots

Pour pouvoir faire diffuser les îlots, on est obligé de mettre la taille et la position de chaque îlot dans un tableau, et de modifier ce tableau après chaque

FIG. 1.6 – Illustration du cas où le flux est nul en $t+dt$

opération, soit de diffusion, soit de déposition. Ces opérations compliquent et ralentissent considérablement le programme.

1.6 Résultats obtenus

1.6.1 Morphologie du film

On peut voir sur la figure 1.7, la morphologie du film pour diverses valeurs de la fréquence, et pour une même durée de 0.1.

On observera tout d'abord que les îlots sont ramifiés, comme on avait pu le prédire. D'autre part, on voit assez nettement que les îlots sont plus gros et moins nombreux dans le cas où la fréquence du dépôt est faible : on a déjà expliqué et prédit ce phénomène : à basse fréquence, tout se passe comme si on avait un flux instantané, et à haute fréquence tout se passe comme si on avait un flux moyen (donc petit).

D'autre part, on pourra comparer cette morphologie avec la morphologie des films obtenus dans les expériences. La figure 1.8 présente une photographie d'un film obtenu par dépôt d'atomes d'antimoine sur une surface de graphite avec un flux continu : on remarquera que nos résultats obtenus par simulations sont en bon accord avec cette photographie (en particulier, le film obtenu aux basses fréquences qui donne les mêmes résultats qu'en flux continu dans les simulations).

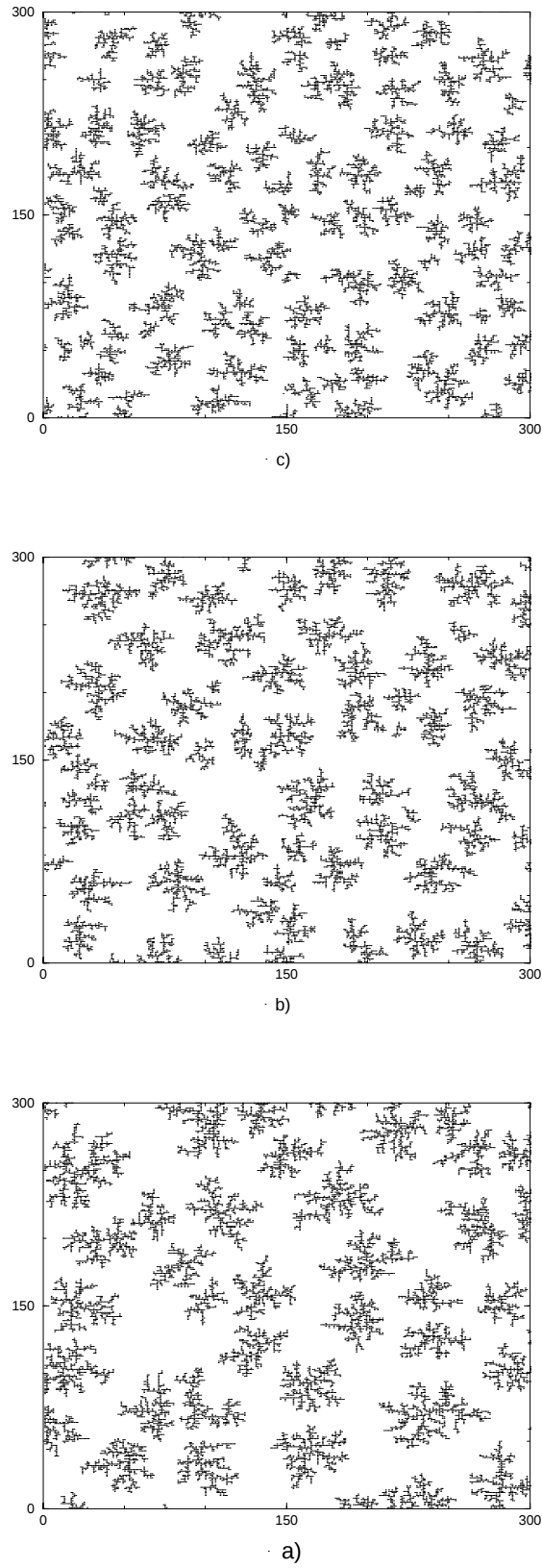


FIG. 1.7 – Morphologies du réseau pour un même flux de $1E-7$ une durée de 0.1, un N_{movmax} de 2, un taux de couverture de 0.15 et pour des valeurs de la fréquence différente : a) $f=1E-8$, b) $f=3E-5$, c) $f=1E-1$

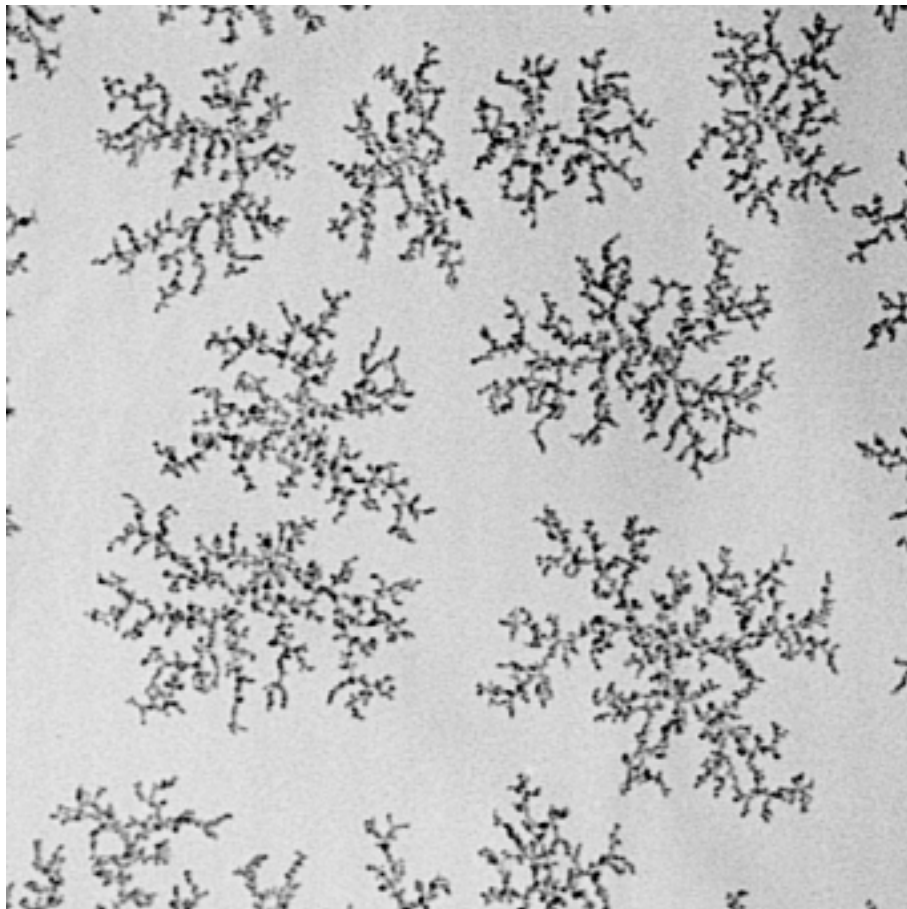


FIG. 1.8 – Photographie de la morphologie du film obtenu par microscopie électronique à transmission pour un dépôt d'agrégats d'antimoine composé en moyenne de 2300 atomes sur du graphite, pour un flux continu de $1.68E-3$ Agrégats/sites/s à une température de 353 K.

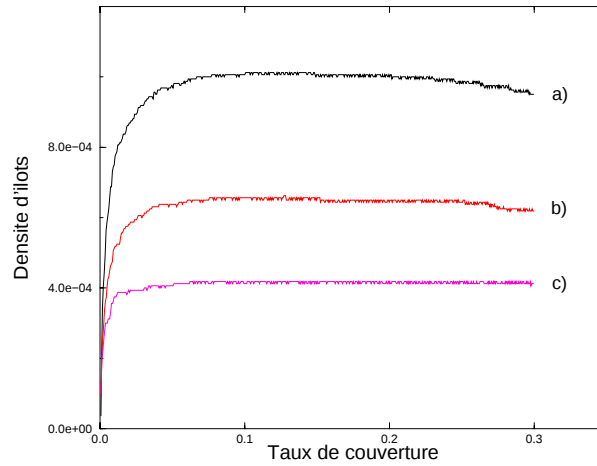


FIG. 1.9 – Variation de la densité en îlots en fonction du taux de couverture, pour un flux de $1E-7$, une durée de 0.1, un N_{movmax} de 2 et des valeurs différentes de la fréquence : a) $f = 1E-9$, b) $f = 3E-5$, c) $f = 0.9$

1.6.2 Densité en fonction du taux de couverture

Sur la figure 1.9, on a tracé la densité en îlots en fonction du taux de couverture. On observe, comme dans le cas où il n'y avait que les monomères qui bougeaient que cette densité passe bien par un maximum pour une valeur du taux de couverture de 0.15. On peut interpréter comme au 1.3.1 chaque phase des courbes.

1.6.3 Densité en fonction de la fréquence

Sur la figure 1.10, on a tracé la densité en fonction de la fréquence pour un N_{movmax} égal à 2. On a superposé plusieurs courbes pour des valeurs différentes de la durée.

On retrouve le même type de courbe que celle trouvée par Jensen et Niemeyer [2], mais les densités sont plus faibles : ceci est tout à fait normal, si les dimères sont mobiles, ils vont eux aussi aller se coller aux îlots, et donc par conséquent, le nombre d'îlots sera plus faible.

On observe donc bien les trois régimes prédits, et on peut vérifier que le rapport des densités des deux régimes hautes et basses fréquences correspond bien à $d^{2/5}$, valeur prédite ci-dessus.

La pente du régime intermédiaire mesurée dans le cas où $d = 0.0001$, vaut 0.70, ce qui est assez proche de l'exposant $2/3$ obtenu par le calcul; et on voit

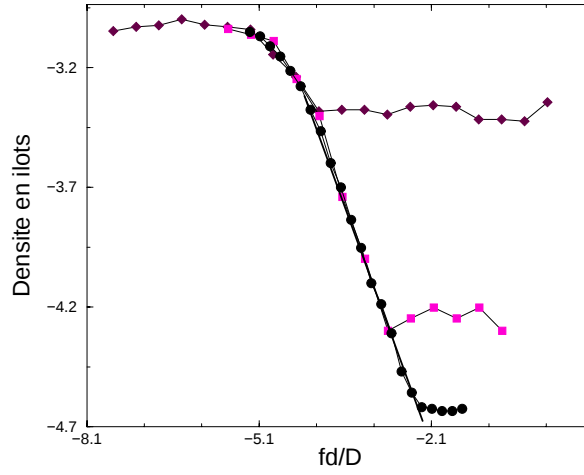


FIG. 1.10 – Densité en îlots en fonction de la fréquence, ces courbes ont été obtenues pour un N_{movmax} de 2, un flux normalisé de $1E-7$ et pour des valeurs différentes de la durée de la taille du réseau : $d=0.1$ et $L=400$ (losange); $d=0.001$ et $L=400$ (carrée); $d=0.0001$ et $L=1500$ (cercle). La droite en noir a une pente $2/3$.

d'autre part, que les points sont relativement bien alignés et se placent assez bien sur la droite de pente $2/3$ que l'on a ajustée. Les résultats théoriques établis précédemment sont donc en bon accord avec les résultats obtenus par les simulations.

1.6.4 Densité en fonction du flux

Sur la figure 1.11, on a tracé la densité d'îlots en fonction du flux (il s'agit du flux normalisé c'est à dire de $\frac{F}{D_1}$) pour des valeurs différentes de la fréquence, pour une durée de 0.1 pour la figure de gauche et une durée de 0.01 pour la figure de droite. On observe sur ces deux figures, tout d'abord que les points de deux courbes supérieures et inférieures sont bien alignés : La pente de la ligne noire est de 0.4, on a donc un très bon accord avec les prévisions théoriques. On peut d'autre part vérifier que l'écart entre les deux courbes en ordonnée est bien conforme à $\log(d^{2/5})$. Pour ces deux courbes, on se situe en fait, dans le cas $\tau_1, \tau_2 \ll d/f$ (courbe supérieure) et $1/f \ll \tau_1, \tau_2$ (courbe inférieure). On a tracé d'autre part, la courbe intermédiaire où l'on change de régime. Pour tracer cette courbe, la fréquence est fixée tout au long, mais étant donné que la densité des îlots évolue, les τ_1 et τ_2 évoluent et permettent de changer de régimes.

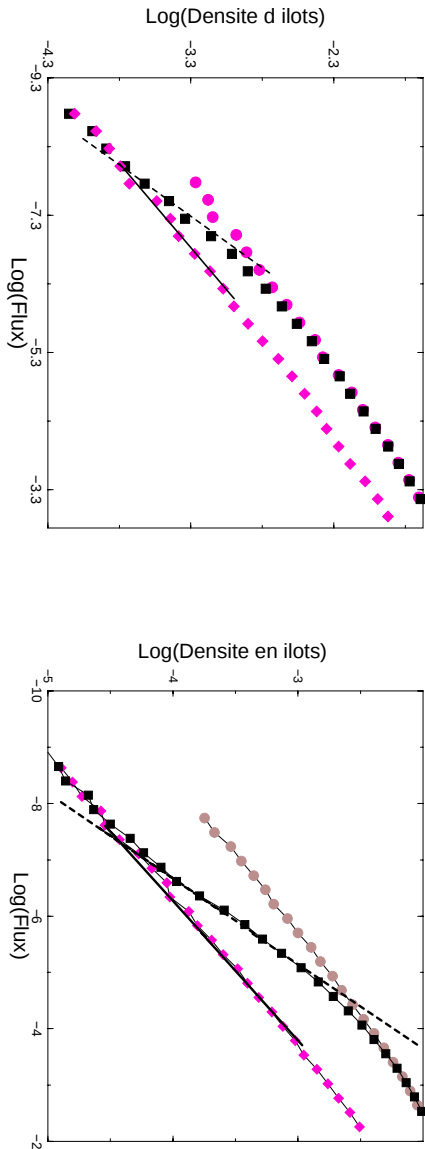


FIG. 1.11 – *Densité d'îlots en fonction du flux pour un N_{movmax} de 2, une durée de 0.1 (diagramme de gauche) et 0.01 (diagramme de droite), un réseau de taille 400 et des valeurs différentes de la fréquence: $f=1E-6$ (cercles), $f=3E-5$ (carrés) et $f=1E-1$ (losanges).*

On observe donc que cette courbe intermédiaire tend asymptotiquement vers la courbe supérieure vers les forts flux, et vers la courbe inférieure pour les faibles flux. Il est intéressant de noter qu'entre ces deux comportements la pente de la courbe est de 0.58 pour le diagramme de gauche, cette valeur se rapproche assez de la valeur $2/3$ que l'on a prédite compte tenu de la superposition des différents régimes dû au fait que la valeur de la durée n'est pas assez petite (on a tracé une droite en pointillée de pente $2/3$).

Pour le diagramme de droite, on a la encore tracé en pointillé une droite de pente de $2/3$ et la pente du régime intermédiaire est alors de 0.62 en bon accord avec notre prédiction.

1.6.5 Importance du N_{movmax}

Sur la figure 1.12, on peut observer la densité en îlots en fonction de la fréquence, tracé pour différentes valeurs du N_{movmax} . On observe que plus le N_{movmax} est grand, plus la densité en îlots est faible, ce à quoi on s'attendait déjà. Et d'autre part, on observe que plus le N_{movmax} est grand, plus la transition a lieu tôt: on peut attribuer ceci au fait, que le temps $\tau_{N_{movmax}}$ est alors de plus en plus grand (car le coefficient de diffusion $D_{N_{movmax}}$ est de plus en plus petit) et donc on entre dans le régime intermédiaire un peu plus tôt.

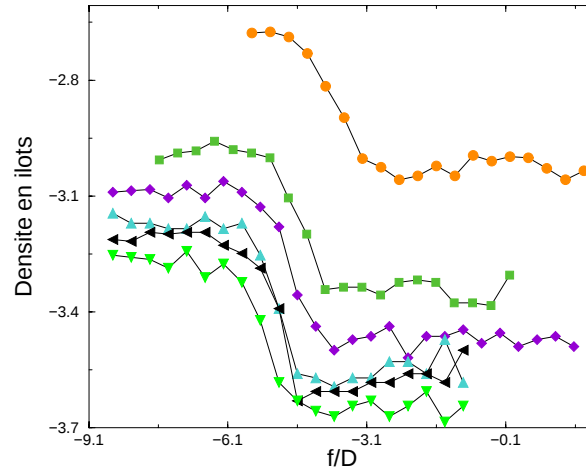


FIG. 1.12 – Densité en îlots en fonction de la fréquence pour une durée de 0.1 sur un réseau de $L=400$, pour un flux normalisé de $1E-7$ et pour des valeurs différentes du $Nmovmax$: $Nmovmax=1$ (cercles), $Nmovmax=2$ (carrés), $Nmovmax=3$ (losanges), $Nmovmax=4$ (triangles vers le haut), $Nmovmax=5$ (triangles vers la gauche), $Nmovmax=7$ (triangles vers le bas)

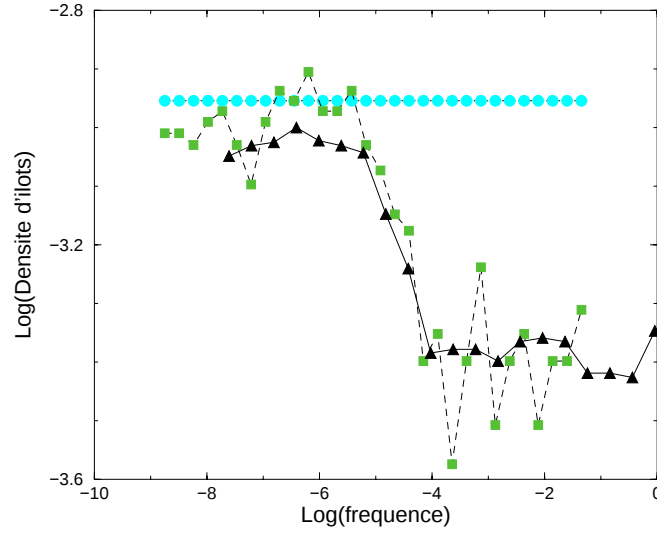


FIG. 1.13 – Densité d'îlots en fonction de la fréquence pour un N_{movmax} de 2, une durée de 0.1, un flux de 10^{-7} , et des valeurs différentes de la taille du réseau : $L=30$ pour la courbe avec les cercles, $L=100$ pour les carrés et $L=400$ pour les triangles.

1.6.6 Fluctuation et taille du réseau

Sur la figure 1.13, on a tracé la variation de la densité d'îlots en fonction de la fréquence pour des tailles de réseau différentes. On observe qu'avec un petit réseau, on obtient des fluctuations très importantes. En effet, à densité en îlots donnée, un petit réseau accueillera moins d'îlots qu'un gros réseau. Et comme le nombre de ces îlots est susceptible de fluctuer un peu par rapport à la valeur moyenne, une fluctuation de un îlot aura une grosse contribution sur la densité en îlots si l'on utilise un petit réseau. Le cas limite étant celui où la taille du réseau est trop petite pour accueillir un îlot : c'est ce que l'on observe pour une taille de réseau $L=30$.

1.7 Interprétation de données expérimentales

Des expériences effectuées au Département de Physique des Matériaux à Lyon en effectuant un dépôt d'agrégats d'or sur une surface de graphite, ont permis d'obtenir la densité en îlots pour deux valeurs différentes de la température. Les agrégats étant formés à l'aide d'une impulsion laser, le dépôt se fait de manière haché, et ainsi on peut modéliser ce dépôt par un flux haché.

Les données et les résultats de l'expérience sont les suivants :

- la fréquence du laser $f = 10$ Hz.
- la durée (approximative) du dépôt $d = 0.001$.
- la valeur du flux $F = 6$ agrégats/sites.
- les densités d'îlots obtenus pour deux températures différentes : à $T = 150^\circ C$, $N = 2.10^{-5}$ îlots/site; et à $T = 30^\circ C$, $N = 5.10^{-5}$ îlots/site. Connaissant ces données, nous allons en déduire les coefficients de diffusion des agrégats sur une surface de graphite.

Remarque:

Les valeurs des flux et des densités en îlots sont mesurés par unité de surface (soit en m^{-2}), puis en supposant que l'équivalent de la maille du réseau de nos simulations correspond à la taille moyenne des agrégats, on en déduit facilement les densités données ci dessus en îlots/sites.

Dans la plupart de nos simulations nous avons pris comme unité de temps, le temps de diffusion d'un site à un autre. Établissons la passerelle entre les valeurs réelles mesurées dans les expériences et les valeurs utilisées dans nos simulations.

Valeurs Réelles

Modélisation

- τ : temps de diffusion d'un site à un site voisin.
- t : temps
- F flux incident mesuré en agrégats/sites/s.
- τ_m temps de relaxation des monomères.
- f : fréquence

- 1 : temps de diffusion d'un site à l'autre.
- $t' = t/\tau$: temps de la simulation.
- $F' = \tau * F$: flux incident.
- $\tau'_m = \tau_m/\tau$
- $f' = f * \tau$: la fréquence

Pour pouvoir déterminer le τ , il faut tout d'abord déterminer quelle loi d'échelle va-t-on utiliser, ou en d'autres termes dans quel régime se situe-t-on : $\tau'_m \ll d/f'$, $d/f' \ll \tau'_m \ll 1/f'$ ou encore $1/f' \ll \tau'_m$. Comme on ne peut pas le savoir à priori, nous allons faire des hypothèses et les vérifier à posteriori.

Les lois d'échelle obtenues sont, dans les cas $\tau'_m \ll d/f'$ et $\tau'_m \gg 1/f'$ de la forme $N \approx \alpha F'^\chi$ où α est le coefficient de proportionnalité qui vaut environ 0.5 et χ qui vaut 0.4 si l'on suppose un N_{movmax} égal à 2 et F' est soit le flux incident dans le premier cas soit le flux moyen dans le deuxième. On obtient alors en utilisant la passerelle ci-dessus :

$$\tau = \frac{1}{F} \left(\frac{N}{\alpha} \right)^{1/\chi} \quad (1.41)$$

Si l'on suppose $\tau'_m \ll d/f'$, on obtient alors :

$$\tau = 1.67E - 11 \text{ pour } T = 30^\circ C$$

$$\tau = 1.69E - 12 \text{ pour } T = 150^\circ C$$

On vérifie alors à posteriori la condition $\tau'_m \ll d/f'$:

$$\frac{\tau * f}{N} \sim 5E - 6 \ll d \quad T = 30^\circ C$$

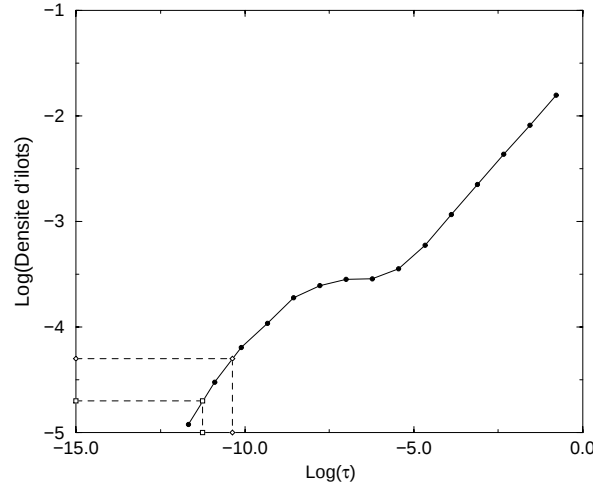


FIG. 1.14 – Densité d'îlots en fonction du temps τ pour un N_{movmax} de 2, une durée de 10^{-3} , un flux de 6 et pour une taille du réseau $L=1000$. Les points correspondant à l'expérience sont repérées par les lignes en pointillé.

$$\frac{\tau * f}{N} \sim 2E - 5 \ll d \quad T = 150^\circ C$$

Si l'on suppose $\tau'_m \gg 1/f'$, cette hypothèse n'est pas vérifiée à posteriori.

Il existe une autre alternative à cette analyse : on peut directement faire calculer par l'ordinateur la courbe de la densité en fonction de temps τ , en espérant qu'à une seule valeur de la densité correspond une seule valeur du temps τ . Cette courbe est tracée sur la figure 1.14. On peut alors en déduire la valeurs du τ pour les deux valeurs de la température :

$$\begin{aligned} T = 150^\circ C & \quad \tau = 5.6E - 12 \\ T = 30^\circ C & \quad \tau = 4.3E - 11 \end{aligned}$$

On obtient donc des temps de diffusion des agrégats du même ordre de grandeur dans les deux calculs, mais surtout ces temps sont étonnamment court.

Devant des temps aussi court, on peut s'interroger sur l'interprétation physique de ces temps (après s'être interrogé sur la validité du calcul !) : ces temps correspondent au temps de diffusion de traceurs à la surface du solide, ils ne correspondent pas aux temps de diffusion macroscopiques de la loi de Fick, il est donc normal que ces temps soient très courts. D'autre part, nous n'avons pas

tenu compte d'une éventuelle évaporation des atomes sur le substrat : cet effet aurait pour conséquence de diminuer le nombre d'îlots, et donc de sous évaluer le temps de diffusion (cf figure 1.14) ce qui impliquerait que les temps donnés ci-dessus sont un peu plus petit qu'en réalité. Malheureusement, premièrement, les simulations en tenant compte de l'évaporation ne permettent pas de remonter à τ parce qu'elles font intervenir deux temps dont on ne connaît pas la valeur : τ et le temps caractéristique qu'un atome passe sur la surface avant de s'évaporer; et deuxièmement, les expérimentateurs sont en mesure de nous dire qu'il y a très peu d'évaporation (en comparant la quantité de matière qu'ils envoient et celle récupérée sur le substrat en fin d'expérience).

Enfin, par l'analyse d'expériences faites avec des dépôts d'atomes d'or [9], on obtient des temps de diffusion encore plus court : ceci nous conforte car le temps de diffusion des atomes est effectivement plus court que le temps de diffusion d'agrégats, mais ce temps de diffusion des atomes est inférieur à l'inverse de la fréquence de Deby, ce qui est alors absurde.

On ne sait donc à ce jour ni interpréter ces valeurs de temps de diffusion, ni les évaluer par un autre moyen qui permettrait une comparaison.

1.8 Conclusion

Nous avons considéré ici, un cas d'agrégation irréversible. Ceci n'est en fait, valable que si on se trouve à basse température : l'agitation thermique ne doit pas permettre aux particules de se décoller d'un îlot. Nous avons néanmoins autorisé aux îlots inférieurs à une certaine taille critique de bouger : cette hypothèse est bien adaptée au dépôt d'agrégats, puisque les liaisons mises en jeu lors de la rencontre entre deux agrégats seront suffisamment nombreuses pour leurs interdire de se décoller mais les liaisons avec le substrat ne seront pas suffisante pour empêcher les îlots de bouger.

Nous avons obtenu un comportement qualitatif identique à celui trouvé dans le cas où seuls les monomères pouvaient bouger; d'autre part, nous avons pu prédire les lois d'échelle dans le cas où la taille critique vaut 2, et nous avons vérifié avec succès ces lois à l'aide des simulations.

De plus, nous avons pu observer qu'il y avait bien accord entre les morphologies obtenues par les simulations et celles obtenues dans les expériences.

Enfin, ces simulations nous ont permis une interprétation des expériences effectuées au Département de Physique des Matériaux à Lyon, même si les résultats que l'on a obtenu ne sont pas encore bien compris.

Afin de pouvoir décrire des expériences faites à plus hautes températures et pour des dépôts d'atomes, nous allons maintenant étudier le cas de l'agrégation réversible.

Bibliographie

- [1] J.A.Venables, G.D.T Spiller, M.Hanbücken, Rep. Prog. Phys. **47**,399 (1984)
- [2] P.Jensen and B.Niemeyer, to be published in Surface Science.
- [3] J.Villain, A.Pimpinelli, L.-H. Tang, and D.E. Wolf, J. Phys.I France **2**,2107 (1992)
- [4] P.Jensen, H.Larralde and A.Pimpinelli, Phys. Rev. B **55**, 2556 (1997)
- [5] L.Tang, J. Phys I France **3**,935 (1993)
- [6] G.S. Bales, A.Zangwill (unpublished)
- [7] L.Bardotti, P.Jensen, A.Hoareau, M.Treilleux, B.Cabaud, A.Perez, F.Cadete Santos Aires, Surface Science **367** (1996) 276-292.
- [8] Z.Zhang M.G. Lagally, Science, Vol. **276**, apr. 1997.
- [9] T.P.Darby C.M.Wayman J. Cryst. Growth **28**(1975) 41-42

Chapitre 2

Agrégation réversible

2.1 Introduction

Le modèle DDA interdit qu'un monomère quitte un îlot où il s'était agrégé. Nous allons maintenant étudier un modèle qui autorise aux monomères de quitter un îlot, et qui fait intervenir des grandeurs physiques telles que la température, des énergies de liaison [1].....

2.2 Agrégation réversible

2.2.1 Description de l'algorithme

Notre modèle se base sur deux processus : le dépôt et la diffusion.

Dépôt

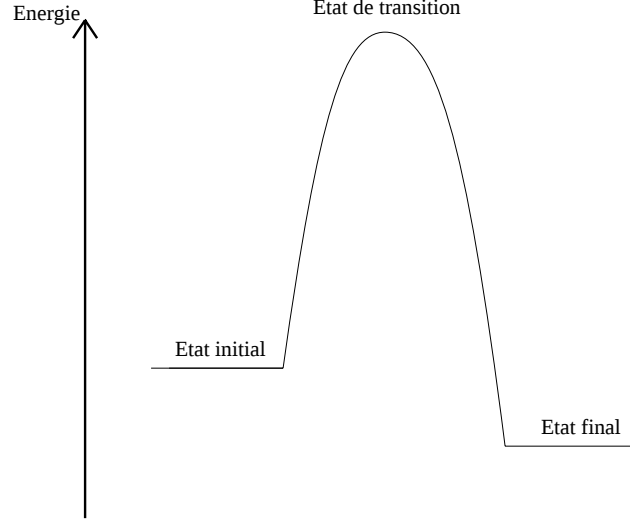
On dépose au hasard des monomères sur un réseau carré ou triangulaire, avec un flux constant par unité de temps et par unité de surface.

Diffusion

On autorise à toutes les particules de bouger, mais la probabilité de bouger pour l'une d'entre elle est fonction de nombre de ses voisins : plus ce nombre est grand, moins elle a de chance de bouger.

2.2.2 Loi de probabilité

On va prendre en compte l'énergie d'activation nécessaire à une particule pour sauter d'un site à un site voisin. Et nous allons supposer que cette énergie est proportionnelle au nombre de voisins de la particule avant le saut [2, 3, 4]: soit E_n l'énergie d'activation nécessaire pour qu'une particule sans voisin quitte un site du réseau et $nE_n + E_s$ l'énergie d'activation nécessaire pour qu'une particule ayant n voisins le quitte. Cette hypothèse a pour conséquence, si l'on veut que l'équation de balance détaillé soit vérifiée, que l'état de transition (cf figure 2.1) ait une énergie indépendante de son environnement c'est à dire du nombre de

FIG. 2.1 – *Etat de transition*

voisins de l'état de départ et de celui de l'état d'arrivée.

Ainsi, une particule possédant i voisins a une probabilité de bouger proportionnelle à $\omega_i = \exp(-(E_s + i * E_n)/kT)$. Si N_i est le nombre de particules ayant i voisins, si v_i est le nombre de sauts possibles pour une de ces particules (c'est à dire le nombre de sites voisins vides), alors la probabilité de faire bouger une de ces particules sera :

$$P_i = \frac{N_i * v_i * \omega_i}{\sum_i N_i * v_i * \omega_i} \quad (2.1)$$

Remarque : On tient compte du nombre v_i de sites voisins libres, car on considère ici qu'une particule donnée reçoit de la part du réseau (par le biais de l'agitation thermique) de petites impulsions de directions aléatoires qui la propulsent sur le site voisin. Mais, pour gagner du temps de calcul, nous faisons bouger une particule à chaque fois, mais nous rétablissons l'équilibre des probabilités de mouvement par ces facteurs v_i [5].

Toutes nos simulations ont été faites sur un réseau triangulaire et d'autre part, nous avons interdit aux particules ayant plus de trois voisins de bouger : ceci n'est pas très restrictif puisque le mouvement des particules ayant trois voisins était déjà un événement très rare dans toutes nos simulations.

2.3 Prévision théorique

2.3.1 Mise en équation

On peut de la même manière que pour le modèle DDA mettre en équation ce modèle.

A cette fin, on ne peut tenir compte des concentrations en particules ayant un voisin, deux voisins...etc. En effet, il serait après cela, très difficile de remonter au taux de nucléation et au nombre d'îlots. Nous allons donc simplifier les choses, en autorisant uniquement aux dimères de se désagréger.

On appelle toujours ρ_1 la concentration en monomères, ρ_2 celle en dimères et N la concentration en îlots.

On appelle τ_2 le temps caractéristique de dissociation des dimères. Les équations qui gouvernent la dynamique du système sont donc les suivantes :

$$\frac{d\rho_1}{dt} = F - D_1\rho_1N + \frac{\rho_2}{\tau_2} - D_1\rho_1^2 - D_1\rho_1\rho_2 \quad (2.2)$$

$$\frac{d\rho_2}{dt} = D_1\rho_1^2 - \frac{\rho_2}{\tau_2} - D_1\rho_1\rho_2 \quad (2.3)$$

Ces équations sont donc les mêmes que celle du modèle DDA, où l'on a rajouté un terme de disparitions des dimères et le terme de création de monomère correspondant (en toute rigueur, on aurait dû écrire $2 * \frac{\rho_2}{\tau_2}$ dans la première équation puisque un dimère produit deux monomères par désagrégation; mais vu qu'on ne s'intéresse qu'à des lois d'échelles, on peut se permettre de ne pas faire intervenir les facteurs numériques).

Si, comme on l'a fait auparavant, on crée de nouvelles variables sans dimension :

$$\rho_1 = \frac{F}{D_1N}\alpha_1 \quad (2.4)$$

$$\rho_2 = \tau_2 D_1 \left(\frac{F}{D_1N} \right)^2 \alpha_2 \quad (2.5)$$

Où α_1 et α_2 sont les nouvelles variables sans dimension, on obtient alors les équations suivantes :

$$\tau_1 \frac{d\alpha_1}{dt} = 1 - \alpha_1 + \gamma\alpha_2 - \gamma\alpha_1^2 - \gamma \frac{\tau_2 F}{N} \alpha_1 \alpha_2 \quad (2.6)$$

$$\tau_2 \frac{d\alpha_2}{dt} = \alpha_1^2 - \alpha_2 - \gamma \frac{\tau_2 F}{N} \alpha_1 \alpha_2 \quad (2.7)$$

Où $\tau_1 = 1/D_1N$ est le temps caractéristique d'évolution des monomères; $\gamma = \frac{F}{D_1N^2}$ la grandeur déjà mise en évidence dans le cas du modèle DDA.

Or on fait les hypothèses suivantes :

- $\tau_1, \tau_2 \ll \tau_N$, on suppose que l'évolution de la densité d'îlots se fait lentement par rapport à celles des monomères et des dimères. (On rappelle que $\tau_N \approx \frac{N}{F}$)

- $\rho_2 \ll \rho_1 \ll N$, on suppose que la densité en dimères est très inférieures à celle en monomères qui est elle même très inférieure à celle en îlots. Ce qui nous donne : $\gamma = \frac{\rho_{1max}}{N} \ll 1$ et $\frac{\tau_2 F}{N} = \frac{\rho_{2max}}{\rho_{1max}} \ll 1$.

Avec ces hypothèses, les équations deviennent :

$$\tau_1 \frac{d\alpha_1}{dt} = 1 - \alpha_1 \quad (2.8)$$

$$\tau_2 \frac{d\alpha_2}{dt} = \alpha_1^2 - \alpha_2 \quad (2.9)$$

Ce qui correspond aux équations :

$$\frac{d\rho_1}{dt} = F - \frac{\rho_1}{\tau_1} \quad (2.10)$$

$$\frac{d\rho_2}{dt} = D_1\rho_1^2 - \frac{\rho_2}{\tau_2} \quad (2.11)$$

Nous allons dès à présent nous attacher à résoudre ces équations dans le cas d'un flux haché.

Validité de cette analyse

Le fait de ne considérer que seuls les dimères peuvent se désagréger est une hypothèse très forte, mais en pratique dès que l'énergie de liaison entre particule devient assez grande, la probabilité qu'une particule liée à plus de un voisin se détache devient très faible, et donc ne contribuera que faiblement à la densité en îlots. C'est pourquoi, ces équations décriront relativement bien notre système. Néanmoins, il est clair que nous sous-estimons par ces équations le nombre de monomères qui apparaissent par désagrégation d'îlots (ce que l'on a simplifié par un terme $\frac{\rho_2}{\tau_2}$ dans nos équations) et le nombre de dimères apparaissant sur le réseau (on n'a tenu compte que de l'agrégation monomères-monomères sans tenir compte des termes de trimères qui perdent une particule).

2.3.2 Résolution

Dans le cas d'un flux haché, notre problème comprend 5 échelles de temps indépendantes : $\tau_1, \tau_2, d/f, 1/f, \tau_N$.

Tous les calculs qui suivent seront effectués en supposant que τ_N (on rappelle qu'une setimation de τ_N est $\frac{N}{F}$) est très supérieur aux 4 autres temps.

Il nous faudra traiter plusieurs cas suivant la valeur de τ_1 et τ_2 par rapport à $1/f$ et d/f .

Cas $\tau_1 \ll d/f$

La concentration en monomère atteint donc sa valeur d'équilibre pratiquement instantanément et donc :

$$0 < t < d/f \quad \rho_1(t) = \frac{F}{D_1 N} \quad (2.12)$$

$$d/f < t < 1/f \quad \rho_1(t) = 0 \quad (2.13)$$

On peut alors résoudre l'équation (2.11) ce qui donne :

$$0 < t < d/f \quad \rho_2(t) = \tau_2 D_1 \left(\frac{F}{D_1 N} \right)^2 (1 - e^{-t/\tau_2}) \quad (2.14)$$

$$d/f < t < 1/f \quad \rho_2(t) = \tau_2 D_1 \left(\frac{F}{D_1 N} \right)^2 (1 - e^{-d/f \tau_2}) e^{-t/\tau_2} \quad (2.15)$$

Puis en calculant $\Delta N_{cycle} = \int D_1 \rho_1 \rho_2 dt$, on calcule ainsi l'accroissement de la densité en îlots par cycle et on en déduit la densité d'îlots pour un taux de couverture de 0.15.

Dans le cas où $\tau_2 \ll d/f$ alors on a :

$$N \sim \left(\frac{\tau_2}{D_1} \right)^{1/4} F^{1/2} \quad (2.16)$$

On remarquera que cette formule est la même que celle qu'on trouverait dans le cas d'un flux continu.

Dans le cas $d/f \ll \tau_2 \ll 1/f$, on trouve de même :

$$N \sim \left(\frac{d}{D_1 f} \right)^{1/4} F^{1/2} \quad (2.17)$$

Remarque :

On peut vérifier que ces deux résultats sont bien compatibles entre eux : par exemple, lorsque $\tau_2 \rightarrow d/f$, le résultat (2.16) redonne bien (2.17) si on remplace τ_2 par d/f .

Dans le cas où $1/f \ll \tau_2$, la concentration en dimères n'a pas le temps de s'annuler à chaque période, et donc atteint rapidement une valeur constante; le calcul donne $\rho_2 = d\tau_2 D_1 \left(\frac{F}{D_1 N} \right)^2$ (il suffit de résoudre les équations différentielles, et d'écrire que $\rho_2(t=0) = \rho_2(t=1/f)$ puis d'effectuer des développements limités). Et on en déduit donc la valeur de la densité :

$$N \sim \left(\frac{\tau_2}{D_1} \right)^{1/4} d^{1/4} F^{1/2} \quad (2.18)$$

Cas où $d/f \ll \tau_1 \ll 1/f$

Ce cas nécessite de calculer explicitement les fonctions $\rho_1(t)$ et $\rho_2(t)$. En effet, ces fonctions varient beaucoup trop sur une période pour qu'on puisse faire des moyennes : la concentration s'annule à chaque période. Les calculs sont alors un peu plus longs et plus fastidieux.

Dans les cas $\tau_2 \ll d/f$ et $d/f \ll \tau_2 \ll 1/f$, la concentration en dimères s'annule elle aussi à chaque période et l'on a :

$$0 < t < d/f \quad \rho_1(t) = \tau_1 F (1 - e^{-t/\tau_1}) \quad (2.19)$$

$$d/f < t < 1/f \quad \rho_1(t) = \tau_1 F (1 - e^{-d/f\tau_1}) e^{-t/\tau_1} \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned} 0 < t < d/f \quad \rho_2(t) = & D_1 (F\tau_1)^2 (\tau_2 (1 - e^{-t/\tau_2}) \\ & - D_1 (F\tau_1)^2 \frac{2}{1/\tau_2 - 1/\tau_1} (e^{-t/\tau_1} - e^{-t/\tau_2}) \\ & + D_1 (F\tau_1)^2 \frac{1}{1/\tau_2 - 2/\tau_1} (e^{-2t/\tau_1} - e^{-t/\tau_2}) \end{aligned} \quad (2.21)$$

$$d/f < t < 1/f \quad \rho_2(t) = \rho_2(d/f)e^{-t/\tau_2} + \left(\frac{Fd}{f}\right)^2 \frac{D_1}{1/\tau_2 - 2/\tau_1} (e^{-2t/\tau_1} - e^{-t/\tau_2}) \quad (2.22)$$

Puis il suffit de calculer le ΔN_{cyc} et l'on obtient alors les expressions suivantes : Dans le cas où $\tau_2 \ll d/f$:

$$N \sim (D_1 \tau_2)^{1/2} \frac{Fd}{f} \quad (2.23)$$

Dans le cas où $d/f \ll \tau_2 \ll 1/f$, on obtient :

$$\tau_1 \ll \tau_2 \quad N \sim \left(\frac{Fd}{f}\right)^{2/3} \quad (2.24)$$

$$\tau_2 \ll \tau_1 \quad N \sim (D_1 \tau_2)^{1/2} \frac{Fd}{f} \quad (2.25)$$

Dans le cas $1/f \ll \tau_2$, alors la concentration en dimères ne s'annule pas à chaque période, et devient rapidement constante. Le calcul aboutit à :

$$N \sim \left(\frac{Fd}{f}\right)^{2/3} (\tau_2 f)^{1/3} \quad (2.26)$$

Cas où $1/f \ll \tau_1$

Dans ce cas la concentration en monomères ne s'annule pas à chaque période, et atteint rapidement une valeur fixe. En ce qui concerne la concentration en dimère, puisque celle-ci est totalement imposée par les monomères, elle va prendre elle aussi une valeur fixe.

Donc pour les cas $\tau_2 \ll d/f, d/f \ll \tau_2 \ll 1/f$ et $1/f \ll \tau_2$ on trouve les mêmes résultats pour la valeur de la densité en îlots :

$$N \sim \left(\frac{\tau_2}{D_1}\right)^{1/4} (Fd)^{1/2} \quad (2.27)$$

Remarque :

On laissera au lecteur le soin de vérifier que tous ces résultats sont compatibles entre eux.

Le tableau 2.1 récapitule tous les cas vus ci-dessus.

2.3.3 Régimes accessibles et un peu de physique

Tous les régimes prédits de ce tableau ne sont pas accessibles par les expérimentateurs d'une part et par les simulations d'une autre. En effet, premièrement, les expérimentateurs ne peuvent pas fixer les temps τ_1 et τ_2 . Par conséquent, le régime par exemple, où l'on a $\tau_2 \ll d/f$ et $1/f \ll \tau_1$ qui impliquent $\tau_2 \ll \tau_1$

	$\tau_2 \ll d/f$	$d/f \ll \tau_2 \ll 1/f$		$1/f \ll \tau_2$
		$\tau_2 \ll \tau_1$	$\tau_1 \ll \tau_2$	
$\tau_1 \ll d/f$	$\left(\frac{\tau_2}{D_1}\right)^{1/4} F^{1/2}$	$\left(\frac{d}{D_1 f}\right)^{1/4} F^{1/2}$		$\left(\frac{\tau_2}{D_1}\right)^{1/4} d^{1/4} F^{1/2}$
$d/f \ll \tau_1 \ll 1/f$	$(\tau_2 D_1)^{1/2} \frac{Fd}{f}$	$(\tau_2 D_1)^{1/2} \frac{Fd}{f}$	$\left(\frac{Fd}{f}\right)^{2/3}$	$(Fd)^{2/3} \left(\frac{\tau_2}{f}\right)^{1/3}$
$1/f \ll \tau_1$	$\left(\frac{\tau_2}{D_1}\right)^{1/4} (Fd)^{1/2}$	$\left(\frac{\tau_2}{D_1}\right)^{1/4} (Fd)^{1/2}$		$\left(\frac{\tau_2}{D_1}\right)^{1/4} (Fd)^{1/2}$

TAB. 2.1 – Loïs d'échelle pour l'agrégation réversible.

sera très difficilement accessible : que les dimères se désagrègent plus vite que la diffusion, est très peu probable. D'autre part, ce régime serait très cher en temps de calcul dans nos simulations : on formerait très peu d'îlots, puisque tous les dimères se désagrègeraient trop vite.

De plus, on peut s'interroger sur le fait qu'on devrait retrouver les résultats d'agrégation irréversible quand $\tau_2 \rightarrow +\infty$ et donc dans les régimes $1/f \ll \tau_2$. Si ce n'est pas le cas, c'est parce que nous avons émis l'hypothèse $\tau_2 \ll \tau_N$. Les régimes prédits ne seront donc visibles que dans cette hypothèse.

Par exemple, si on veut voir le régime $1/f \ll \tau_2$ et $\tau_1 \ll d/f$, nous devons avoir au moins $\tau_2 > 10^3 \tau_1$ ce qui implique $e^{En/kT} > 10^3/N$ et donc la condition $\tau_2 \ll \tau_N$ nous donnerait $\tau * 10^3/N \ll N/F$ soit $10^3 \ll \frac{N^2}{F\tau}$. Or N est de l'ordre de $1E - 3$, et on prendra toujours $F\tau = 1E - 7$, on ne rentrera donc pas dans les hypothèses : pour observer ce régime, on pourrait tenter de diminuer le flux, mais on augmenterait alors considérablement le temps de calcul, et de plus on diminuerait aussi la densité d'îlots. En fait, on n'observera pas ce régime.

2.4 Algorithme et programmation

Nous allons décrire dans cette partie de manière plus précise l'algorithme de programmation utilisé pour ce modèle.

2.4.1 Comptage du temps

Pour compter le temps correctement, il est important de connaître à chaque moment le nombre de particules ayant 0,1,2 et 3 voisins : seules ces particules seront autorisées à bouger. Nous appellerons N_i le nombre de particules possé-

dant i voisins.

Le taux de diffusion est cette fois-ci donné par l'énergie de liaison avec le substrat : $\tau = \frac{h}{2k_b T} e^{Es/k_b T}$. Et on peut de même définir le temps τ_i séparant deux impulsions données par le réseau pour faire bouger une particule : $\tau_i = \frac{h}{2k_b T} e^{(Es+i*En)/k_b T}$. Et par conséquent, une particule ayant i voisins bougent effectivement tous les intervalles de temps : $\frac{6}{6-i} \tau_i$. Pendant le temps τ , on doit déposer $Drops = F_i * L * L * \tau$ particules et faire diffuser les particules du réseau, mais nous n'allons effectuer qu'une seule opération à la fois. Pendant le temps $dt = \frac{\tau}{Drops + \sum_i \frac{(6-i)}{6} * N_i * e^{-i*En/k_b T}}$, on effectue une seule opération de diffusion ou de dépôt : La diffusion se fait avec une probabilité :

$$Prob_{diff} = \frac{\sum_i \frac{(6-i)}{6} * N_i * e^{-i*En/k_b T}}{Drops + \sum_i \frac{(6-i)}{6} * N_i * e^{-i*En/k_b T}} \quad (2.28)$$

Puis on choisit une des catégories N_j avec une probabilité :

$$Prob_j = \frac{\frac{(6-j)}{6} * N_j * e^{-j*En/k_b T}}{\sum_i \frac{(6-i)}{6} * N_i * e^{-i*En/k_b T}} \quad (2.29)$$

On tire alors une particule au hasard dans cette catégorie, et on la fait diffuser dans une direction aléatoire.

La probabilité d'effectuer une opération de dépôt pendant le temps dt est donnée par :

$$Prob_{drops} = \frac{Drops}{Drops + \sum_i \frac{(6-i)}{6} * N_i * e^{-i*En/k_b T}} \quad (2.30)$$

Vérifications Vérifions que cet algorithme nous redonne bien la bonne physique.

Le nombre de particules ayant j voisins qui diffusent par unité de temps est donné par : $Prob_{diff} * Prob_j / dt = \frac{(6-j)}{6} * N_j * e^{-j*En/k_b T} / \tau$ et donc le nombre de ces particules qui diffusent pendant le temps $\frac{6}{6-j} \tau_j$ est donné par : $Prob_{diff} * Prob_j * \frac{6}{6-j} \tau_j / dt = N_j$.

On retombe donc bien sur le phénomène physique auquel on s'attendait ce qui valide notre analyse.

2.4.2 Flux haché

La présence du flux haché se traite exactement comme dans le cas de la programmation du modèle DDA. On se reportera donc au paragraphe 1.5.2 pour avoir des détails du traitement.

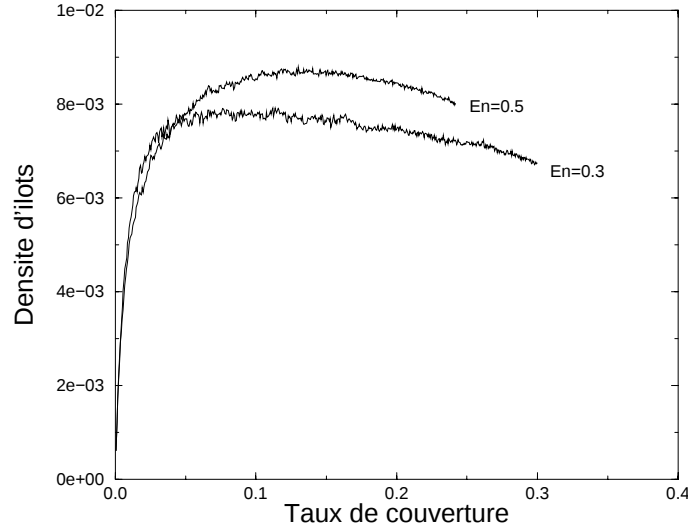


FIG. 2.2 – *variation de la densité d'îlots en fonction du taux de couverture, pour deux valeurs différentes de l'énergie de liaison : $E_n = 0.5$ eV et $E_n = 0.3$ eV. Ces simulations ont été effectuées sur un réseau de 400, pour une énergie de liaison avec le substrat $E_s = 1.42$ eV, un flux normalisé $F\tau = 6E - 7$ pour une température de 750K, et pour un flux continu.*

2.5 Résultats obtenus

2.5.1 Densité d'îlots en fonction du taux de couverture

Sur la figure 2.2, on peut observer la densité d'îlots en fonction du taux de couverture. On voit que pour les deux courbes tracées, le maximum de la densité est atteint pour un taux de couverture proche de 0.15 ou un peu avant. On fixera donc la fin de nos simulations à un taux de couverture de 0.15. Néanmoins, nous terminerons parfois les simulations pour un taux de couverture plus faible afin de gagner du temps de calcul : nous utiliserons donc parfois un taux de 0.12 ou 0.11.

2.5.2 Morphologie du réseau

La figure 2.3 présente la morphologie du réseau pour des valeurs différentes des énergies de liaison. Dans le premier cas, l'énergie de liaison est très forte $E_n = 1.5$ eV, et on observe un film très ramifié, ce à quoi on s'attendait. Au contraire, dans le cas d'une énergie de liaison très faible $E_n = 0.2$ eV, on obtient des îlots très compacts : on remarquera que les îlots ont des facettes très

marquées suivant une symétrie hexagonale. Pour les énergies intermédiaires $E_n=0.6$ eV, on observe des îlots un peu ramifiés mais qui laissent apparaître déjà quelques facettes.

2.5.3 Densité en fonction du flux

Sur la figure 2.4, on a tracé la densité d'îlots en fonction de D/F pour un flux continu, pour différentes valeurs de l'énergie de liaison entre particules. Cette étude a déjà été faite par Ratsch et Smilauer [2], on peut alors s'assurer que l'on trouve effectivement des courbes semblables (nos simulations sont faites sur un réseau triangulaire, alors que Ratsch et Smilauer ont fait des simulations sur un réseau carré). Ce premier résultats nous a permis de nous assurer du bon fonctionnement de notre programme.

2.5.4 Densité en fonction de la fréquence

$$\tau_1 \ll \tau_2$$

Sur la figure 2.5, on peut observer sur le graphe de gauche la variation de la densité d'îlots en fonction de la fréquence et sur la courbe de droite la pente de ces courbes. On observe un comportement qualitatif identique à celui obtenu en agrégation irréversible : un régime basse fréquence où tout se passe comme si on avait un flux continu, un régime haute fréquence où tout se passe comme si on avait un flux continu moyenné, et un régime intermédiaire où la densité décroît avec la fréquence. On peut ensuite remarquer que la variation de densité entre les régimes hautes et basses fréquences correspondent bien à un exposant $d^{1/2}$ comme on a pu le prédire dans le tableau 2.1 : les régimes hautes et basses fréquences correspondent respectivement aux deux régimes en bas à droite ($1/f \ll \tau_1$ et $1/f \ll \tau_2$) et en haut à gauche ($\tau_1 \ll d/f$ et $\tau_2 \ll d/f$). De plus, étant donné les valeurs de E_n et E_s prises, une estimation des valeurs de τ_1 et τ_2 nous donne $\tau_1 \leq \tau_2$. D'après le tableau 2.1 et connaissant la valeur de d ($1E-3$) utilisée, on prévoit donc si on part d'une basse fréquence de passer successivement par les régimes :

- $\tau_1 \ll d/f$ et $\tau_2 \ll d/f$
- $\tau_1 \ll d/f$ et $d/f \ll \tau_2 \ll 1/f$
- $d/f \ll \tau_1 \ll 1/f$ et $d/f \ll \tau_2 \ll 1/f$
- $d/f \ll \tau_1 \ll 1/f$ et $1/f \ll \tau_2$
- $1/f \ll \tau_1$ et $1/f \ll \tau_2$

On s'attend donc en ce qui concerne la pente de la densité d'îlots en fonction de la fréquence à passer successivement par une pente 0, -1/4, -2/3, -1/3 et enfin 0. Sur le graphe 2.5, on observe 4 de ces pentes : seul le régime $d/f \ll \tau_1 \ll 1/f$ et $1/f \ll \tau_2$ n'apparaît pas. Nous remarquons que les valeurs des pentes obtenues ne coïncident pas forcément exactement avec celle prédite, mais vu les simplifications que l'on a pu faire pour les prédictions, ces différences ne sont pas trop étonnantes. Quant au régime de pente 1/3, nous ne l'avons pas observé.

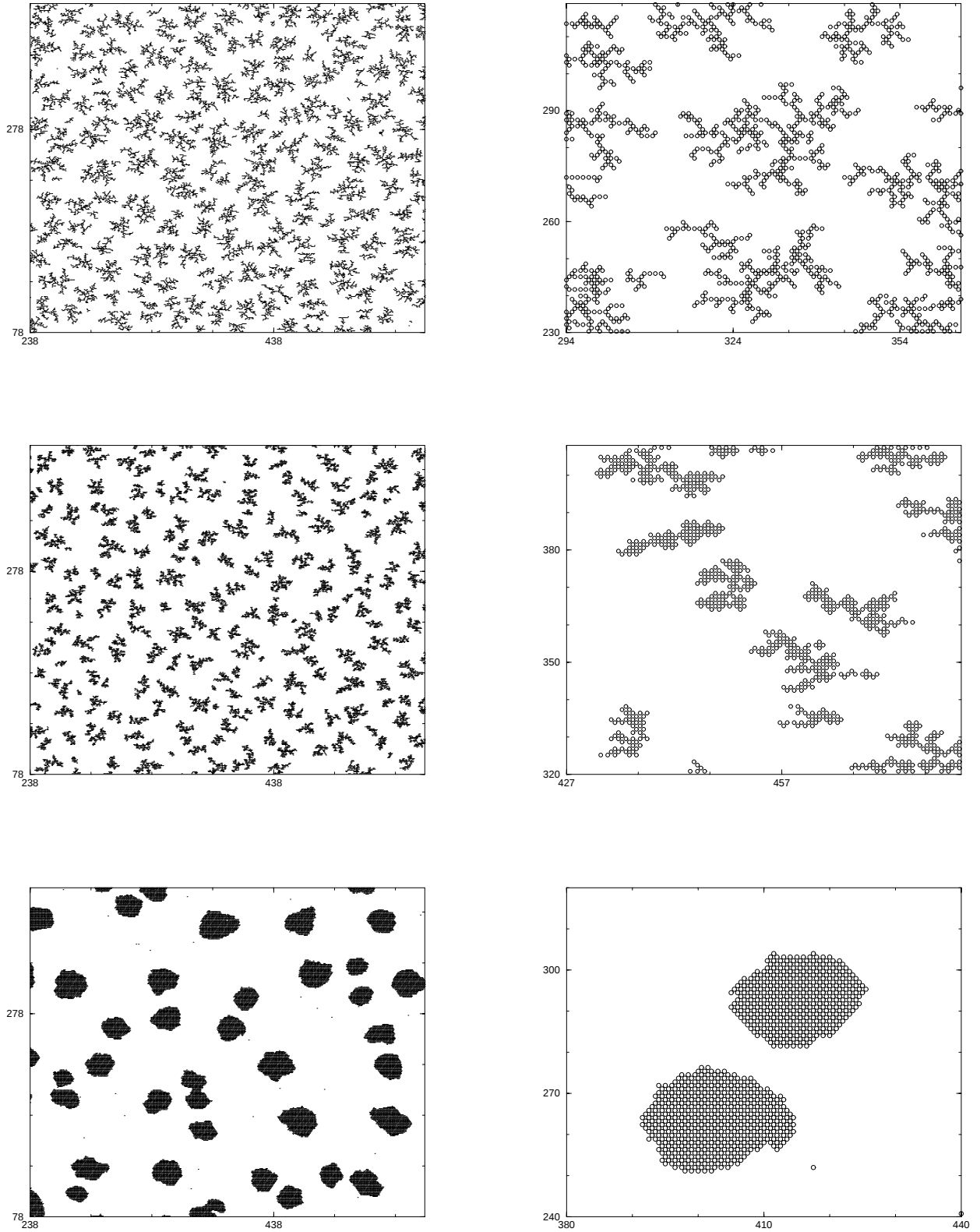


FIG. 2.3 – Morphologies du réseau (vue globale et détaillée) pour un flux continu de $1E-7$, un taux de couverture de 0.15, E_s 1.3 eV, $T=750$ K sur un réseau de 600 et pour des différentes valeurs de l'énergie de liaison: en haut $E_n=1.5$ eV, au milieu $E_n=0.6$ eV, en bas $E_n=0.2$ eV

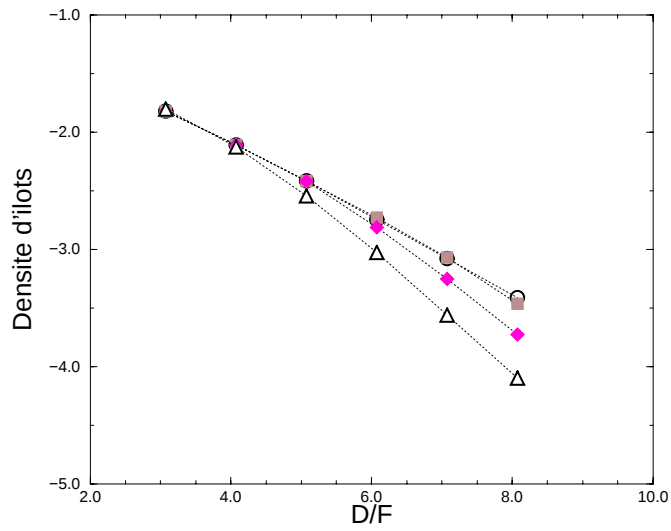


FIG. 2.4 – Densité d'îlots en fonction de D/F pour une énergie de liaison avec le substrat $E_s = 1.3$ eV, à $T = 750$ K, sur un réseau 500×500 pour différentes valeurs de l'énergie de liaison : $E_n = 1$ eV (cercles), $E_n = 0.7$ eV (carrés), $E_n = 0.5$ eV (losanges), $E_n = 0.3$ eV (Triangles).

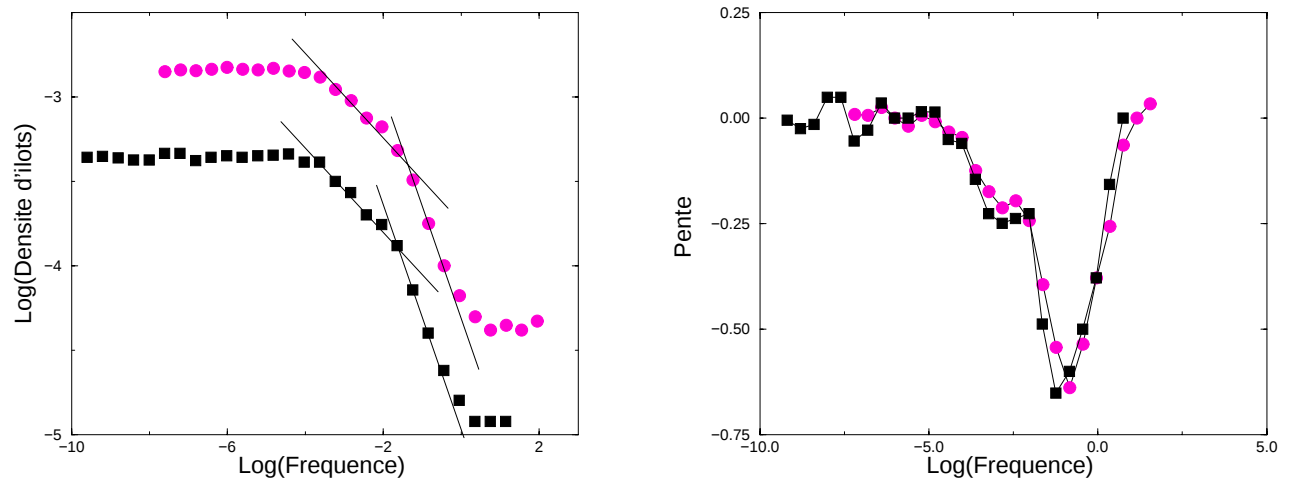


FIG. 2.5 – Densité d'îlots en fonction de la fréquence. Pour la courbe avec les carrés : $E_n = 0.5$ eV, $E_s = 1.3$ eV, $F\tau = 1E-7$, $L=600$, $d=1E-3$, taux de couverture de 0.12. Pour la courbes avec les cercles : $E_n = 0.4$ eV, $E_s = 1.42$ eV, $F\tau = 6E-7$, $L=500$, $d=1E-3$, taux de couverture de 0.15. Les droites tracées sur le graphe de gauche ont été ajustées avec des pentes de $-1/4$ et $-2/3$.

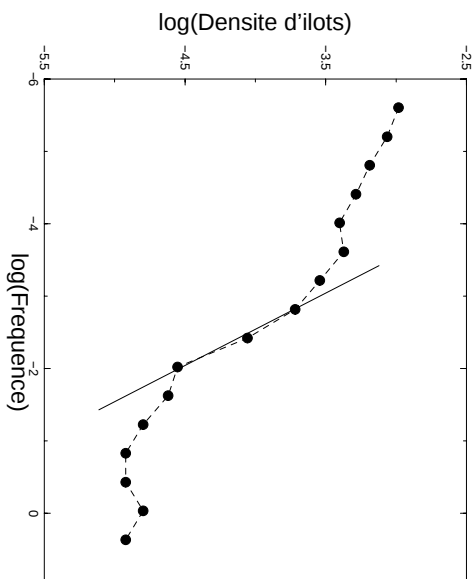


FIG. 2.6 – *Densité d'îlots en fonction de la fréquence. On a utilisé : $E_n = 0.4$ eV, $E_s = 1.3$ eV, $F\tau = 1E-7$, $L=500$, $d=1E-4$, taux de couverture de 0.15. La droite tracée ont été ajustée avec une pente de -1.*

$\tau_2 \ll \tau_1$

Sur la figure 2.6, on observe la variation de la densité d'îlots en fonction de la fréquence. On distingue toujours qualitativement les trois régimes. On peut vérifier que le saut en densité entre les régimes hautes et basses fréquences correspondent bien à $d^{1/2}$. De plus, étant donné les valeurs de E_n et E_s , on peut vérifier que l'on a $\tau_2 \leq \tau_1$, et donc d'après le tableau 2.1, on prévoit de passer par les régimes successifs suivant :

- $\tau_1 \ll d/f$ et $\tau_2 \ll d/f$
- $d/f \ll \tau_1 d/f$ et $\tau_2 \ll d/f$
- $d/f \ll \tau_1 \ll 1/f$ et $d/f \ll \tau_2 \ll d/f$
- $1/f \ll \tau_1$ et $d/f \ll \tau_2 \ll 1/f$
- $1/f \ll \tau_1$ et $1/f \ll \tau_2$

On s'attend donc pour les pentes à passer par d'une pente 0 à -1 puis 0. On observe effectivement sur la courbe 2.6 que la pente est proche de la valeur -1 (droite noire que l'on a ajustée). Et comme auparavant, on ne s'étonne pas de trouver une pente un peu différente de -1, étant donné les approximations effectuées dans les calculs.

2.6 Conclusion

Le modèle d'agrégation réversible nous a permis de décrire des expériences à des températures beaucoup plus hautes en autorisant aux particules de se décoller des îlots. Nous avons pu alors obtenir des morphologies de réseau plus diverses : ramifiés dans le cas où l'énergie de liaison entre particules étaient fortes, et compactes dans le cas où elles étaient faibles. Nous avons d'autre part été capable de prédire plusieurs régimes et leurs lois d'échelle correspondantes : ces lois ont été en grandes parties vérifiées par nos simulations.

Bibliographie

- [1] Y.T.Lu, H.Metiu, Surf. Science, **245** (1991) 150-172.
- [2] C.Ratsch, A.Zangwill, P.Smilauer, Surf. Science, Lett. **314**,L397(1994)
- [3] G.S.Bales, D.C.Chrzan, Phys. Rev. B **50**, 6057 (1994).
- [4] C.Ratsch, P.Smilauer, A.Zangwill, D.D.Vvendensky, Surf. Science, **329**, L599(1995)
- [5] H.C. Kang, W.H.Weinberg, J.Chem.Phys. **90**(5), 2824 (1989).

Conclusion générale

Ce travail nous a permis d'étudier deux modèles différents de dépôt de particules sur une surface : un modèle d'agrégation irréversible où l'on a autorisé les îlots à bouger, ce modèle était bien adapté au dépôt d'agrégats et aux basses températures; et un modèle d'agrégation réversible bien adapté aux dépôts d'atomes et aux hautes températures.

Nous avons mis en évidence les lois d'échelle qui donnent les variations de la densité en îlots en fonction de différents paramètres de la croissance (coefficient de diffusion, flux...), et nous avons montré leurs accords avec les simulations Monte-Carlo. Remarquons que nous avons obtenu un très bon accord entre les simulations et les prédictions dans le cas de l'agrégation irréversible, et un accord très correct dans le cas de l'agrégation réversible compte tenu des approximations que nous avons été obligé d'effectuer.

Notre étude a permis d'autre part, de montrer le contrôle que permettait le flux haché sur la croissance, et en particulier sur la densité d'îlots maximum. Nous remarquerons enfin, que, contrairement à la température, ce contrôle n'a pas une action globale sur les différents paramètres de la croissance.

Par ailleurs, nos simulations nous ont permis d'interpréter des résultats d'expérience effectuées au Département de Physique des Matériaux à Lyon, et d'en déduire des coefficients de diffusion d'agrégats d'or sur une surface de graphite. Ces coefficients de diffusion étant extrêmement élevés, le mécanisme de diffusion de ces agrégats restent encore mal compris et mériterait une étude plus approfondie.

Une partie du travail effectué à l'occasion de ce stage fera l'objet d'une proposition de publication très prochainement.

Annexe A

Diagrammes de programmation

Nous avons schématisé ci-dessous les algorithmes des deux programmes d'agrégation réversible et irréversible. Nous nous sommes attachés à ne donner que les phases importantes sans rentrer dans les détails de la programmation.

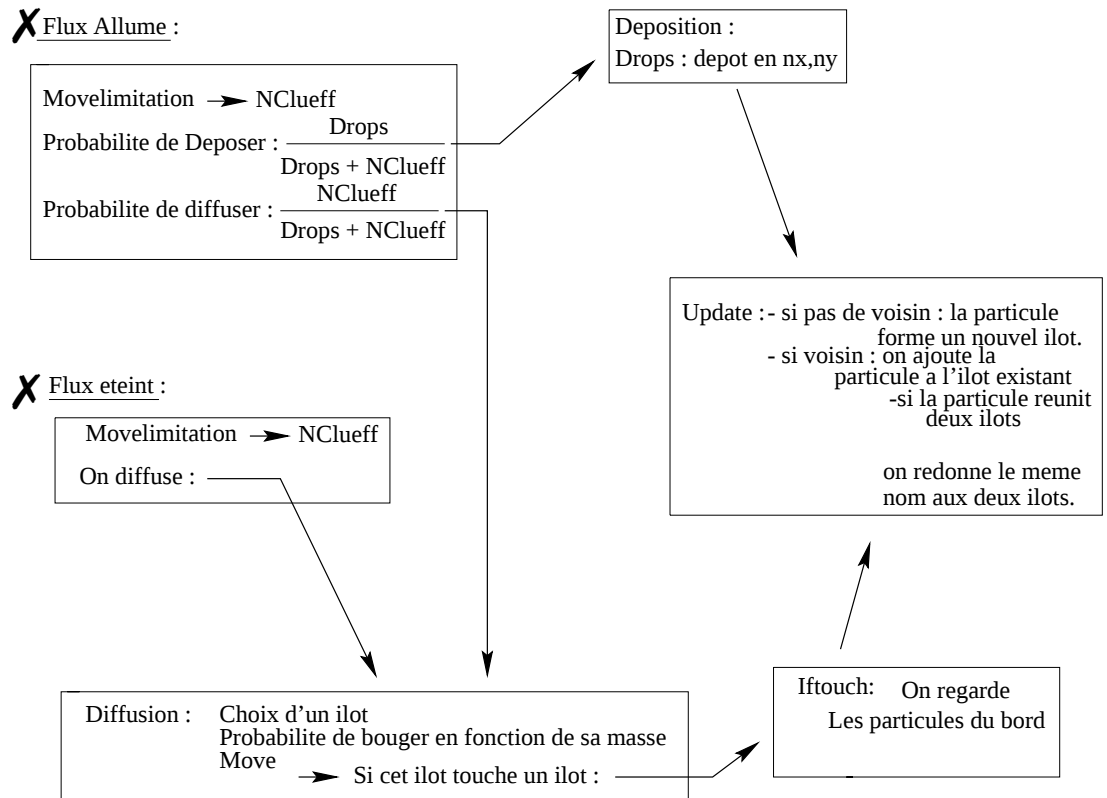


FIG. A.1 – Schéma du programme d'agrégation irréversible

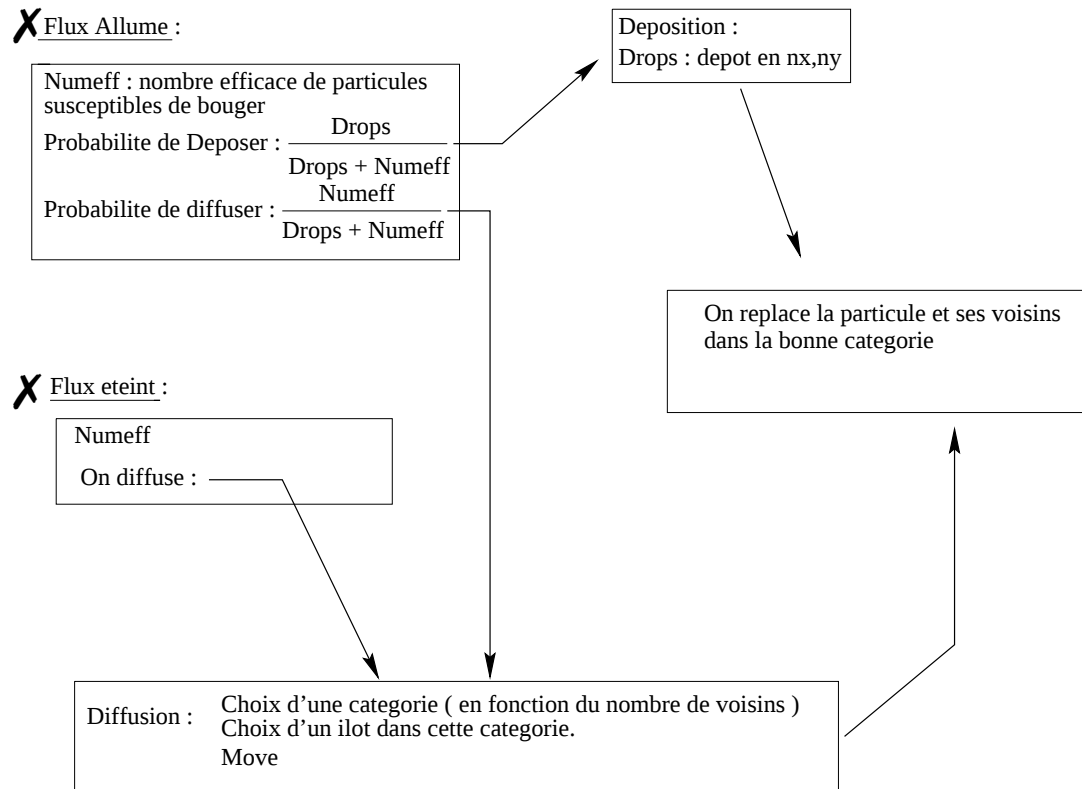


FIG. A.2 – Schéma du programme d'agrégation réversible