Ecole Doctorale Matériaux de Lyon

Thèse

présentée devant

l'Université Claude Bernard-Lyon 1

pour l'obtention du

Diplôme de Doctorat (arrêté du 30.03.92)

 par

Nicolas COMBE

Cinétique de la relaxation vers l'équilibre de cristaux nanométriques.

soutenue le 14 Juin 2001 devant le jury composé de :

Michel BROYER Daan FRENKEL Claude HENRY Pablo JENSEN Joachim KRUG Alberto PIMPINELLI Président du Jury

Rapporteur Directeur de thèse Rapporteur Co-directeur de thèse

Remerciement

Ce travail a été réalisé au Département de Physique des Matériaux de l'université de Lyon et n'aurait pu aboutir sans l'aide et la collaboration de plusieurs personnes. Je tiens à remercier tout spécialement :

- Pablo Jensen pour avoir dirigé ces recherches. Il a non seulement été un directeur de thèse exemplaire par sa compétence (je soulignerai en particulier son sens physique), par sa disponibilité ou encore par sa patience, mais aussi par son côté humain qui a fortement contribué à ce que nos discussions scientifiques soient agréables.
- Alberto Pimpinelli pour avoir accepté de co-diriger cette thèse et pour m'avoir guidé dans ce travail au cours de nombreuses discussions scientifiques.
- Jean-Louis Barrat pour m'avoir encadré sur le sujet relatif aux couches contraintes (Chapitre 6) et pour les très nombreuses discussions scientifiques que nous avons pu avoir concernant l'ensemble du travail présenté ici. Jean-Louis a un peu joué le rôle de troisième directeur de thèse, je lui en suis très reconnaissant et je le remercie infiniment pour ses très grandes compétences et sa grande disponibilité.
- Hernán Larralde pour m'avoir aidé à calculer les très nombreux termes de la chaîne de Markov du chapitre 3. Sans lui, je n'aurais certainement pas réussi à tous les calculer.
- Laurent Bardotti et Michel Treilleux. Laurent Bardotti pour avoir fabriquer les échantillons d'or sur Graphite HOPG et Michel Treilleux pour en avoir effectuer la microscopie (chapitre 5).
- Claude Henry et Joachim Krug pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.
- Michel Broyer et Daan Frenkel pour avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

- Jacques Chanel qui, grâce à des compétences exceptionnelles a assuré de manière irréprochable la maintenance du réseau informatique du laboratoire.
- Anne Tanguy et Joachim Wittmer pour les différentes discussions scientifiques que nous avons pu avoir.
- Davy Besson, Xavier Blase et Pierre Deltour en qui, au delà des discussions entre physiciens, j'ai découvert des amis sincères et avec qui j'ai pu partager de nombreux et agréables moments aussi bien au laboratoire qu'à l'extérieur.
- Tous mes amis qui ont contribué à égayer mes soirées, mes week-end et mes vacances. Je ne saurais tous les citer ici de peur d'en oublier mais ils se reconnaitront j'espère parmi les jurassiens, les montagnards, le club du 11:30 and co, le rabalozen-club, les profs, les fonctionnaires à 32 h, les thésards, les marocains, Avon et Justin, Paul et Henry...Et j'en passe.
- Mes parents et mon frère qui m'ont encouragé tout au long de mes études et qui m'ont soutenu pendant les périodes difficiles. Merci à eux.
- Anne pour beaucoup plus encore.

Table des matières

1	Intr	oduction	11
2	Tec	hniques diverses et définitions	15
	2.1	Etat de l'art	16
		2.1.1 Mécanismes de transport	16
		2.1.2 Théorie continue	17
	2.2	Techniques de simulation. Modèle Physique	20
		2.2.1 Pourquoi utiliser des simulations Monte Carlo?	20
		2.2.2 Choix d'un modèle physique simple	21
		2.2.3 Techniques et astuces pour le Monte Carlo cinétique	23
		2.2.4 Grandeurs d'étude	24
	2.3	Conclusion	25
0	T24		97
ა	E-tu 9 1	de a deux dimensions	41
	3.1	Resultats des simulations	28
		3.1.1 Morphologies des ilots	28
		3.1.2 Rapport d'aspect en fonction du temps	ას იი
		3.1.5 Temps de relaxation en fonction de la temperature	ა∠ ეე
	าา	5.1.4 Temps de relaxation en fonction de la tame	აა ეჟ
	う.乙 うつ	Coloul du tompo do publicitor	34 25
	3.3	Calcul du temps de nucleation	აე იი
		3.3.1 Description quantative de la nucleation	<u>ა</u> ს იი
	• • A	5.5.2 Mise en equation et resolution	00 45
	3.4	2.4.1 leis d'échelle	40 45
		2.4.2 Intégration directo	40
		2.4.2 Discussion	40
	9 K	5.4.5 Discussion	47
	ວ.ວ ໑ ໔	Conclusion	49 51
	3.0		10
4	\mathbf{Etu}	de à trois dimensions	53
	4.1	Transition rugueuse	54
	4.2	Résultats des simulations	55

		4.2.1 Morphologies des cristallites	55
		4.2.2 Variation du rapport d'aspect et de l'énergie en fonction	
		du temps	55
		4.2.3 Temps de relaxation en fonction de la température	58
		4.2.4 Temps de relaxation en fonction de la taille	60
	4.3	Nucléation	60
		4.3.1 Morphologies et énergies lors de l'étape limitante	61
		4.3.2 Echantillonnage en parapluie: principe et application	63
		4.3.3 Comment comparer les courbes obtenues?	64
		4.3.4 Variation de l'énergie d'activation suivant la taille de la cristallite	66
		4.3.5 Interprétation	67
		4.3.6 Conséquence pour le temps de relaxation	68
		4.3.7 Tension de ligne en fonction de la température : retour sur	
		la transition rugueuse	69
		4.3.8 Limite de validité des simulations	71
	4.4	Conclusion	72
	4.5	Comparaison 2D-3D	72
5	Obs	ervations expérimentales	75
0	5.1	Échantillons utilisés et techniques expérimentales	76
	$5.1 \\ 5.2$	Résultats des expériences	77
	$5.2 \\ 5.3$	Conclusion	81
0	D/		
6	Res	eaux d'iles contraintes	83
	6.1	Etat de l'art	85
	6.2	Definition du système et simulation	- 87
		6.2.1 Définition du système et principe de l'étude	- 87
		6.2.2 Simulations Lennard-Jones	88
	6.3	Ingrédients	89
		6.3.1 Energie de relaxation	90
		6.3.2 Interaction entre îles	92
		6.3.3 Energies de surface	93
	6.4	Minimisation de l'énergie	95
		6.4.1 Energie en fonction du volume des îles	95
		6.4.2 Caractéristiques du minimum en fonction du taux de cou- verture	96
		6.4.3 Dépendance des résultats suivant le choix de la fonction $S(z)$	97
		6.4.4 Discussion	99
	6.5	Conclusion	100
7	Cor	clusion générale	103

A	Résolution de l'équation de Mullins	107	
В	Probabilité de passage état 1-état 2	109	
С	Probabilité de passage état 2-état 3	111	
D) Temps moyen pour quitter l'état 2		
\mathbf{E}	Calcul du temps $t_{p,q,lpha}$		
\mathbf{F}	Calcul de n_0		
G	Calcul des modules d'Young et de PoissonG.1Calcul du module d'YoungG.2Calcul du coefficient de Poisson	123 124 125	
н	Elasticité et interaction entre îles H.1 Loi de l'élasticité linéaire en 2 dimensions	127 127 128	
Bi	Bibliographie		

Chapitre 1 Introduction

La prédiction de la forme d'équilibre des cristaux est un très vieux sujet qui a été déjà largement discuté (voir par exemple [1, 2, 3, 4]). Pour prédire la forme que doit adopter un cristal de volume donné, la thermodynamique nous impose de minimiser l'énergie de surface à volume constant. Pourtant, l'expérience quotidienne nous met face à des cristaux hors de leur forme d'équilibre : la forme d'un simple caillou dans une cour de récréation ne reflète pas sa forme la plus stable. De même, un diamant taillé conserve la forme que le bijoutier a bien voulu lui donner. Les lois de la thermodynamique ne sont cependant pas violées : c'est uniquement un facteur cinétique qui interdit un retour vers la forme d'équilibre.

La miniaturisation des composants électroniques notamment, ont poussé les physiciens à étudier des objets de taille microscopique et même nanoscopique. De telles dimensions confèrent à ces cristaux des caractères tout à fait particuliers. Ce travail propose un voyage dans le monde des objets nanoscopiques à travers l'étude de certaines de leurs propriétés.

Pour fabriquer de tels objets, la croissance des films minces s'avère être une des technologies les plus utilisées et les plus flexibles. Il s'agit de déposer de façon contrôlée des atomes, des molécules ou des agrégats sur un substrat, afin de créer un film. Parmi les techniques de dépôt utilisées, on peut citer l'épitaxie par Jets Moléculaires (MBE) pour les dépôts d'atomes ou de molécules et, pour les dépôts d'agrégats [5], la technique LECBD (Low Energy Cluster Beam Deposition) [6, 7] utilisée au Département de Physique des Matériaux de Lyon. A l'aide de ces techniques, l'expérimentateur peut jouer sur la taille et la composition des films et ainsi obtenir des propriétés originales. Les applications possibles de ces dépôts sont extrêmement importantes puisqu'elles concernent, non seulement la fabrication des composants électroniques et opto-électroniques mais aussi l'élaboration de nouveaux matériaux (voir par exemple [8, 9, 10, 11, 12, 13]).

L'étude présentée ici développe deux aspects de cette croissance :

- la relaxation de forme de cristallites.
- les interactions entre couches déposées et substrat.

Lors de la création d'une couche mince, les atomes ou agrégats sont déposés sur le substrat avec un flux que nous considérerons ici constant. Ceux-ci diffusent [14] jusqu'à se rencontrer pour former un îlot, ou jusqu'à rencontrer un îlot déjà formé. Ainsi, le premier stade de la croissance est la formation d'îlots sur la surface du substrat [5, 15, 16, 17, 18, 19, 20]. La forme acquise par les îlots est donnée par la cinétique de la croissance. Combien de temps mettront ces îles pour retourner dans leur état d'équilibre si l'on coupe alors le dépôt? D'autre part, si le dépôt se poursuit, l'étape qui suit la formation des îlots est leur coalescence jusqu'à former une couche complète. Ces îlots coalescent-ils rapidement par rapport au temps caractéristique du dépôt de matière? Ces deux questions peuvent se résumer en une seule qui sera le premier sujet de notre étude : A quelle vitesse des cristaux nanoscopiques hors d'équilibre retournent-ils vers leur forme d'équilibre?

Des études expérimentales ont permis d'une part, d'étudier la forme d'équilibre de certains cristaux [21, 22] et d'autre part, de s'intéresser à la cinétique de relaxation de forme de ces cristaux (voir [23, 24] pour des îlots de lacunes). Une des conclusions qualitatives de ces travaux est que le temps de relaxation des cristaux croît très rapidement avec leur taille. La cinétique de retour vers l'équilibre des nanocristaux est beaucoup plus rapide que celle de cristaux macroscopiques (voir par exemple [25, 26]). De très nombreux travaux théoriques ont accompagné les développements expérimentaux. Ces théories concernent aussi bien la relaxation vers l'équilibre d'un cristal donné que la relaxation d'une surface. La théorie de référence permettant de prédire le temps de relaxation de forme de cristaux est une théorie continue développée par Mullins et Herring [27, 28, 29, 30] dans les années 50 et appliquée par Nichols [31, 32] au cas de deux sphères qui coalescent. Malheureusement, cette théorie ne peut décrire la relaxation de nanocristaux à basse température: la présence de facettes interdit dans ce cas l'utilisation de certaines notions à la base des raisonnements de Mullins et de Herring. A basse température, les surfaces cristallines possèdent de très larges terrasses. Ainsi, pour décrire la relaxation de ces surfaces, de nombreux auteurs [33, 34, 35, 36, 37] ont effectué des bilans microscopiques de transport de matière entre terrasses. D'autres [38, 39, 40, 41] ont tenté de généraliser la formule du potentiel chimique de Herring pour le cas des basses températures. Carter et al. [42] ont développé une théorie basée sur une approche mésoscopique valable à

très basse température. Enfin, on dénombre quelques études numériques. Certains ont développé des simulations Monte Carlo de la relaxation de profil de surface [25, 43] ou des différentes étapes de la relaxation d'un cristal bidimensionnel [44], et différents groupes se sont intéressés à la coalescence de deux agrégats à l'aide de simulations de Dynamique Moléculaire [45, 46, 47]. Malheureusement, la Dynamique Moléculaire, très gourmande en temps de calcul, permet uniquement une étude du début de la coalescence de deux agrégats et non de la relaxation globale des cristaux ainsi créés.

Notre approche sera un peu différente. En effet, nous nous proposons d'étudier les lois d'échelle du temps de relaxation en fonction de la taille caractéristique des cristallites et de la température à partir de simulations Monte Carlo cinétiques. Voici, le plan de cette première partie:

- Le chapitre 2, après avoir discuté des mécanismes de transport susceptibles d'être responsables de la relaxation, présentera les détails et les limites de la théorie de Mullins puis les principaux ingrédients des simulations.

- Le chapitre 3 sera consacré à l'étude de cristaux bidimensionnels. Nous donnerons à la fois les résultats obtenus par les simulations ainsi qu'une interprétation de ces résultats. Un modèle permettant de prédire les temps de relaxation à basse température sera exposé.

- Le chapitre 4 concernera l'étude de la relaxation de nanocristaux tridimensionnels. De même qu'à deux dimensions, nous donnerons les résultats des simulations ainsi qu'une interprétation de ces résultats. La dernière partie du chapitre sera consacrée à la comparaison des relaxations bi- et tridimensionnelles.

- Au chapitre 5, nous tenterons de comparer nos résultats avec des observations expérimentales établies à partir d'un dépôt d'or sur graphite HOPG.

L'analyse précédente de la relaxation des cristallites n'aborde qu'un aspect bien particulier des dépôts en couches minces. Aussi, nous allons, dans une deuxième partie de ce mémoire, effectuer une étude de la croissance des couches contraintes [48]. En effet, nous n'avons, jusqu'ici, tenu compte ni des interactions entre couches déposées et substrat ni des propriétés élastiques de chaque matériau. Imaginons que le substrat ait un paramètre de maille a, alors que les atomes du dépôt ont un paramètre b dans le solide. Lors du dépôt, les atomes déposés voient le potentiel défini par les atomes du substrat et doivent donc accorder leur paramètre de maille à celui du substrat (au moins au départ): ceci crée une tension ou une compression dans les couches déposées. L'énergie élastique accumulée augmente avec la quantité de matériau déposé. Le système ne pouvant accumuler de l'énergie indéfiniment, va tenter de relaxer cette énergie. La création de dislocations dans la couche [49] constitue une première possibilité de diminuer cette énergie. L'alternative est la création d'îles tridimensionnelles : les atomes au sommet des îles peuvent adopter leur distance interatomique naturelle et le gain en énergie élastique est alors plus important que la perte en énergie de surface.

Nous allons au cours de cette deuxième partie nous intéresser à la croissance de ces structures tridimensionnelles et nous exclurons toute possibilité de création de dislocations. Les applications possibles de ces systèmes en font des sujets de recherche très à la mode: d'une part, ces îles tridimensionnelles peuvent s'auto-organiser sur le substrat et d'autre part, leur taille (de l'ordre de quelques nanomètres) en fait des candidats potentiels pour confectionner des boîtes ou fils quantiques [50]. Une des grandes applications possibles de ces structures concerne la fabrication des écrans vidéo : ces systèmes constituent des réseaux de pointes dont il s'agira de contrôler l'émission. Une bonne compréhension des phénomènes mis en jeu et un contrôle de la croissance de ces couches sont nécessaires pour pouvoir utiliser ces réseaux d'îles tridimensionnelles dans des applications. Or, à ce jour, bien que la naissance de ces réseaux soit qualitativement comprise, la prédiction de la taille et de la densité de ces îles n'est encore pas acquise. D'ailleurs, les chercheurs s'opposent encore sur les mécanismes à l'origine de la stabilité de ces systèmes tridimensionnels : correspond-elle à un équilibre thermodynamique (éventuellement métastable) ou est-elle le fruit de phénomènes cinétiques [51, 52, 53]?

Dans le chapitre 6, nous proposons d'effectuer une étude des propriétés d'équilibre de ces couches. En utilisant des ingrédients très simples, tels que les énergies élastiques de relaxation des îles, les énergies d'interactions entre îles et les énergies de surface, nous établirons une relation donnant l'énergie totale d'une couche contrainte. En minimisant cette énergie, nous montrerons que des réseaux d'îles contraintes cohérentes peuvent être stables ou éventuellement métastables.

Chapitre 2 Techniques diverses et définitions

Ce chapitre présente dans un premier temps un bref état des connaissances concernant la relaxation de forme de cristaux nanométriques. Nous présentons ensuite rapidement les différents aspects techniques de l'étude : tout d'abord, les simulations Monte Carlo en justifiant le choix de cette technique puis le modèle physique que nous utiliserons tout au long de l'étude. Enfin, les grandeurs principales étudiées au cours de ce travail seront définies.

2.1 Etat de l'art

Lors de la relaxation de forme d'un cristal hors d'équilibre vers sa forme d'équilibre, un transfert de matière doit nécessairement être effectué. La première partie de ce chapitre exposera les différents mécanismes de transport possibles mis en jeu lors de ce transfert. Seul le mécanisme de transport le plus efficace sera conservé pour l'étude. Nous exposerons ensuite la théorie continue élaborée dans les années cinquante par Mullins et Herring. Cette théorie prédit la cinétique de relaxation de forme des cristaux. Les conditions d'application de cette théorie et ses limites seront examinées. Dans une dernière partie, nous exposerons quelques aspects techniques de notre travail: modèle utilisé pour les simulations, algorithme et définitions des différentes grandeurs d'étude.

2.1.1 Mécanismes de transport

Les mécanismes de transport atomique mis en jeu lors de la relaxation de forme de cristaux nanométriques sont au nombre de trois : diffusion dans le volume, diffusion de surface et diffusion par la vapeur.

La diffusion par le volume est un processus de transport très lent [19], et il faut se placer à haute température pour que celui-ci commence à jouer un rôle non négligeable. Nous négligerons donc ce processus, la diffusion par la vapeur ainsi que la diffusion de surface étant des processus de transport bien plus efficaces dans les régimes où nous nous placerons. Pour les comparer, suivant l'analyse effectuée par Pimpinelli et Villain [19], nous appelons τ_v le temps caractéristique d'évaporation d'un atome de surface et D_s le coefficient de diffusion de surface. Un atome de surface parcourra une distance de l'ordre de $l_0 = \sqrt{D_s \tau_v}$ pendant le temps τ_v mis par l'atome avant de s'évaporer. Ainsi, la diffusion de surface des atomes est plus efficace que celle par la vapeur pour des transports sur des distances inférieures à l_0 . Au delà de cette distance l_0 , la diffusion par la vapeur devient la plus efficace. D'autre part, la quantité l_0 est activée avec une énergie d'activation positive (l'énergie d'activation du coefficient de diffusion atomique est inférieur à celui de la probabilité par unité de temps d'évaporation), si bien que plus la température est faible, plus la valeur de l_0 est grande. Dans cette étude, nous nous intéressons en particulier au cas des basses températures et à des petites cristallites. Ainsi, la diffusion de surface des atomes est, dans ce cas, le mécanisme de transport le plus efficace. Jusqu'à la fin de cette étude, l'unique mécanisme de transport envisagé sera donc la diffusion de surface des atomes.

Enfin, nous notons que le groupe de Patricia Thiel [25] aux Etats Unis a montré expérimentalement que la diffusion de surface était effectivement le mécanisme de transport le plus efficace dans le cas bien particulier d'un dépôt d'argent sur de l'argent (100) (Eßer *et al.* [23] et Schlößer *et al.* [24] ont obtenu des résultats analogues dans le cas d'îlots de lacunes).



FIG. 2.1 – Lorsque le rayon R passe de R à R + dR, il y a un accroissement de la surface $dS = 2\pi dR$ et un accroissement du volume $dV = 2\pi R dR$

2.1.2 Théorie continue

Dans cette partie va être exposée la théorie qui permet d'obtenir le temps de relaxation d'un cristal en fonction de la température et de sa taille caractéristique dans l'approximation continue. C'est à W. W. Mullins et C. Herring [27, 28, 29, 30, 31, 32] dans les années 50 et 60 que l'on doit cette théorie. Nous allons dans un premier temps rappeler la formule donnant le potentiel chimique du cristal à un endroit donné d'une surface en fonction des paramètres géométriques locaux. Puis dans un deuxième temps, nous établirons l'équation aux dérivées partielles régissant la relaxation de forme d'un cristal.

Potentiel Chimique

Herring [29, 30] a établi la formule donnant la dépendance du potentiel chimique¹ μ à la surface d'un solide en fonction des paramètres géométriques locaux de celle-ci.

$$\mu = \gamma(\vec{n})\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) + \frac{\partial^2 \gamma(\vec{n})}{\partial n_x^2} \frac{1}{R_1} + \frac{\partial^2 \gamma(\vec{n})}{\partial n_y^2} \frac{1}{R_2}$$
(2.1)

Dans cette formule, R_1 et R_2 sont les rayons de courbure principaux de la surface, $\gamma(\vec{n})$ la tension superficielle dépendant de l'orientation \vec{n} de la normale à la surface. n_x et n_y sont les projections de \vec{n} sur le plan tangent à la surface au point considéré, l'axe x étant choisi dans la direction de la courbure principale $1/R_1$, et l'axe y dans celle de la courbure principale $1/R_2$.

Nous ne détaillerons pas ici le calcul permettant d'établir l'équation 2.1. Cette formule se comprend néanmoins facilement dans le cas bidimensionnel où le cristal est un cercle de rayon R avec une tension superficielle γ isotrope. Elle résulte simplement de l'égalité entre un terme de surface $dF_s = 2\pi \gamma dR$ lors de la variation du rayon $R \to R + dR$ du cercle (cf figure 2.1), avec un terme volumique $dF_v =$ $2\pi R dR \Delta \mu$. Nous retrouvons² alors bien $\Delta \mu = \frac{\gamma}{R}$.

^{1.} Nous ne rentrerons pas ici dans le détail de la définition du potentiel chimique d'un solide, voir P. Nozières [4] pour une discussion à ce sujet. Le potentiel chimique défini par Herring est celui qui doit intervenir dans les propriétés de transport de la matière.

^{2.} Rigoureusement, il faut minimiser l'énergie totale $F = F_s + F_v$, ce qui correspond à

Relaxation

Le processus de transport étant la diffusion de surface, le flux surfacique j_s de particules à la surface du cristal peut, en première approximation, être donné par une relation de type Fick :

$$\vec{j_s} = -\frac{D_s}{k_b T} \vec{\nabla} \mu = -\frac{D_s}{k_b T} \vec{\nabla} \left(\gamma(\vec{n}) (\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}) + \frac{\partial^2 \gamma(\vec{n})}{\partial n_x^2} \frac{1}{R_1} + \frac{\partial^2 \gamma(\vec{n})}{\partial n_y^2} \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.2)$$

Où D_s est le coefficient de diffusion surfacique, $\vec{\nabla}$ est le gradient bidimensionnel le long de la surface, k_b est la constante de Boltzmann et T la température. Notons que cette expression est valable dans l'approximation d'un gradient de potentiel chimique suffisamment faible. D'autre part, la conservation du volume total impose:

$$v_n + \nu \Omega^2 \vec{\nabla}. \vec{j_s} = 0 \tag{2.3}$$

Où v_n est la projection de la vitesse de l'interface suivant la normale à l'interface, Ω est le volume atomique et ν est le nombre d'atomes par unité d'aire de la surface participant au transport.

En combinant les équations 2.1 et 2.3, il vient :

$$v_{n} = \frac{\Omega^{2} \nu D_{s}}{kT} \nabla^{2} \mu = \frac{\Omega^{2} \nu D_{s}}{kT} \nabla^{2} \left(\gamma(\vec{n}) (\frac{1}{R_{1}} + \frac{1}{R_{2}}) + \frac{\partial^{2} \gamma(\vec{n})}{\partial n_{x}^{2}} \frac{1}{R_{1}} + \frac{\partial^{2} \gamma(\vec{n})}{\partial n_{y}^{2}} \frac{1}{R_{2}} \right)$$
(2.4)

Dans cette formule, ∇^2 désigne l'opérateur Laplacien.

Dans le cas à deux dimensions³, cette formule s'écrit simplement :

$$v_n = \frac{\Omega^2 \nu D_s}{kT} \nabla^2 \mu = B \nabla^2 \frac{\tilde{\gamma}}{R}$$
(2.5)

Avec $B = \frac{\Omega^2 \nu D_s}{kT}$, $\tilde{\gamma} = \gamma(\theta) + d^2 \gamma / d\theta^2$ (θ est l'angle formé entre la normale à l'interface et une direction fixe) et R le rayon de courbure. Étant donné la formule 2.5, il est clair que la dimension de $B\tilde{\gamma}$ est une $(longueur)^4 / temps$, et donc $(B\tilde{\gamma}t)^{1/4}$ donne l'ordre de grandeur de la distance sur laquelle une perturbation locale de la surface s'étend au temps t. De la même manière, $L^4/B\tilde{\gamma}$ donne l'ordre de grandeur du temps qu'il faut pour qu'une perturbation de taille typique L disparaisse.

Ainsi, cette théorie prévoit que le temps de relaxation d'un cristal sera proportionnel à la taille typique du cristal à la puissance 4, et qu'il sera inversement proportionnel au coefficient de diffusion des particules le long de la surface du cristal. Comme la diffusion est un processus activé, le temps de relaxation sera lui aussi activé en température.

dF/dR = 0. Le lecteur consciencieux verra alors qu'il y a un problème de signe dans la pseudodémonstration donnée ici. Le lecteur pourra se reporter directement aux articles de Herring [29, 30] pour une démonstration plus rigoureuse

^{3.} Le passage à 2 dimensions ne modifie pas les lois d'échelle que nous allons établir. Il permet de simplifier les expressions dans un souci de plus grande clarté.

Limite de la théorie. Anisotropie

Malheureusement, l'équation 2.5 n'est pas applicable à basse température en trois dimensions. En effet, lorsque la température est au dessous de la température de transition rugueuse [19, 54], la tension de surface $\gamma(\vec{n})$ possède des points de rebroussement (correspondant à la présence de facette sur la forme d'équilibre) qui produisent des singularités sur les fonctions $\frac{\partial^2 \gamma(\vec{n})}{\partial n_x^2}$ et $\frac{\partial^2 \gamma(\vec{n})}{\partial n_y^2}$. Nous nous attendons alors à ce que la théorie continue ne soit plus valable à basse température. Plusieurs groupes ont tenté d'établir une nouvelle loi de la relaxation ou d'étudier certaines propriétés d'équilibre des cristaux à basse température [33, 34, 35, 36, 38, 40, 42, 43, 44]. Mais, à notre connaissance, il n'existe actuellement pas de théorie rendant compte correctement de la relaxation de cristaux tridimensionnels à basse température.

La prise en compte de l'anisotropie dans l'équation 2.4 ne modifiera pas les lois d'échelle du temps de relaxation en fonction de la taille et de la température, mais elle modifiera certainement le chemin cinétique lors de la relaxation. Pour le comprendre, il suffit de dilater toutes les distances de l'équation 2.5 d'un facteur λ et d'examiner comment doit être dilaté le temps pour retrouver la même équation.

$$R \rightarrow R' = \lambda R$$
 (2.6)

$$v_n = \frac{dh}{dt} \rightarrow v'_n = \frac{dh'}{dt'} = \lambda \frac{dh}{dt'}$$
 (2.7)

$$\nabla^2 = \frac{d^2}{ds^2} \to \nabla'^2 = \frac{d^2}{ds'^2} = \frac{1}{\lambda^2} \frac{d^2}{ds^2}$$
 (2.8)

 $\tilde{\gamma}(\vec{n})$ reste quant à lui inchangé, puisque la direction de la normale à la courbe en un point n'est pas affectée par une homothétie. Afin que l'équation 2.5 reste valable pour les quantités dilatées $v'_n = B\nabla'^2 \tilde{\gamma}(\vec{n})/R'$, le temps t' doit vérifier : $t' = \lambda^4 t$. La prise en compte de l'anisotropie ne modifie donc pas les lois d'échelle.

Expériences-Simulations

Au niveau expérimental, la mesure du temps de relaxation en fonction de la taille des cristaux est très délicate à effectuer. En effet, la formule de Mullins prédit une dépendance très forte du temps de relaxation en fonction de la taille des cristaux. Ainsi l'expérimentateur sera très limité dans le choix de la taille des cristaux dont il pourra observer la relaxation et ne pourra donc pas obtenir des temps de relaxations sur plusieurs ordres de grandeur de taille : il sera par conséquent hasardeux de vérifier une loi d'échelle. D'autre part, pour pouvoir conclure, il faut être certain que le processus de transport responsable de la relaxation est bien la diffusion de surface [25]. Enfin, les cristaux observés expérimentalement sont déposés sur un substrat, lequel pourra éventuellement influencer la relaxation : une estimation de cette perturbation sera donc nécessaire. Pour ces différentes raisons, et même si la mesure directe expérimentale du temps de relaxation des cristaux reste envisageable pour une taille donnée, il semble difficile avec les moyens techniques actuels de vérifier *directement* et *expérimentalement* la validité de la loi de puissance prédite par Mullins.

2.2 Techniques de simulation. Modèle Physique

Le choix de la technique de simulation doit être adapté aux phénomènes que l'on désire étudier. Notamment, l'échelle de temps sur laquelle nous désirons obtenir des résultats incitera à prendre telle technique plutôt qu'une autre. Quant au choix du modèle physique à utiliser, il est crucial : il doit rendre compte du plus grand nombre des phénomènes physiques présents en ne laissant de coté que quelques détails. D'autre part, il doit être adapté à la technique de simulation et doit être suffisamment simple pour que sa programmation ne soit ni trop laborieuse ni trop coûteuse en temps de calcul. Nous examinerons, dans un premier temps, quelle est la technique la mieux adaptée à notre étude, puid décrirons le modèle physique utilisé tout au long de cette étude, enfin viendront une brève description de l'algorithme et dans un dernier temps, la définition des différentes grandeurs étudiées.

2.2.1 Pourquoi utiliser des simulations Monte Carlo?

Notre objectif est d'étudier la relaxation des cristaux nanométriques par diffusion de surface: ces cristaux contiennent de l'ordre du millier d'atomes. Une étude [47] de la coalescence d'agrégats tridimensionnels effectuée à l'aide de simulations de dynamique moléculaire laisse entrevoir que la cinétique de relaxation est plus lente que celle prédite par Mullins. Cependant, les simulations de dynamique moléculaire sont très gourmandes en temps de calcul, il est donc difficile, voire impossible de suivre la relaxation totale d'un agrégat d'environ 1000 atomes par cette technique⁴.

Une autre possibilité consiste à utiliser des simulations Monte Carlo sur réseau mieux adaptée à notre objectif. En effet, notre désir n'est pas de simuler précisément un matériau donné, mais de déterminer et comprendre les mécanismes dominants de la relaxation (notamment à basse température) et les lois d'échelle du temps de relaxation en fonction de la taille des cristaux et de la température. Les simulations Monte Carlo sont suffisamment simples et rapides pour que les temps de calcul restent raisonnables (certaines des simulations présentées dans ce mémoire ont néanmoins demandé plusieurs semaines de temps de calcul), elles

^{4.} La dynamique moléculaire permet de simuler une relaxation sur un temps de l'ordre de $10^{-9}s$ alors que la relaxation d'un cristal réel peut demander des temps de l'ordre de l'heure voire plus suivant la température.

nous permettront d'obtenir des résultats sur plusieurs ordres de grandeurs en temps et de dégager les mécanismes dominants de la relaxation.

Ces simplifications ne doivent altérer ni les mécanismes dominants, ni les lois d'échelle de la relaxation : notre unique garde-fou sera de retrouver convenablement la loi de relaxation prédite par Mullins à haute température. En effet, nous pensons que le choix de notre modèle physique et de la technique de simulation permettra de rendre compte correctement de la physique de la relaxation et qu'il nous donnera par conséquent les bonnes lois d'échelle. Malgré tout, nous verrons dans la partie 4.3.8 que certains quantités mesurées peuvent dépendre des simplifications et/ou de notre modèle : une discussion sur la validité de nos hypothèses sera alors effectuées.

2.2.2 Choix d'un modèle physique simple

Nous allons maintenant décrire le modèle physique que nous avons utilisé lors nos simulations. Ce modèle est quasiment le même pour les simulations à deux dimensions et à trois dimensions, seuls quelques détails diffèrent : nous les préciserons le moment venu.

Il s'agit d'un modèle très simple de particules sur réseau avec interactions de plus proches voisins. Nous avons utilisé un réseau triangulaire pour les simulations à deux dimensions (une particule a donc au maximum 6 voisins) et un réseau cubique faces centrées pour les simulations à trois dimensions (maximum 12 voisins).

En ce qui concerne les propriétés énergétiques, l'énergie totale du système est donnée par le nombre de liaisons entre voisins : $E_{totale} = -n_{liaisons}E$, où E est l'énergie de liaison entre particules. Nous avons choisi E = 0.1 eV tout au long de ce travail.

Enfin, concernant les propriétés dynamiques, nous avons supposé que la barrière cinétique de diffusion pour une particule était là aussi proportionnelle à son nombre initial de voisins sans tenir compte du nombre final de voisins. Cette hypothèse très forte signifie que l'état de transition au cours d'une diffusion est indépendant des états initial et final (voir Fig. 2.II), mais elle nous permet d'accélérer considérablement les simulations puisque la probabilité par unité de temps qu'une particule bouge ne dépend que de son état avant le saut et pas de son état après. La probabilité p_i par unité de temps qu'une particule à *i* voisins bouge dans une direction quelconque est donnée par:

$$p_i = \nu_0 e^{\frac{-iE}{k_b T}} \tag{2.9}$$

où ν_o est la fréquence de Debye (nous avons pris $\nu_0 = 10^{13} s^{-1}$ en faisant l'approximation que cette grandeur était indépendante de la température), k_b la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin.

Ce modèle est très simple et demandera par conséquent peu de temps de calcul. Néanmoins, il permettra d'étudier les mécanismes de la relaxation, et



FIG. 2.II – Diagramme énergétique lors du mouvement d'une particule ayant 2 voisins dans l'état initial et 3 dans l'état final.

répond donc à nos attentes. Il est intéressant de noter que notre modèle n'a qu'un seul paramètre : la valeur de E/k_bT . Ainsi le choix de la valeur de E n'est pas crucial. Nous pouvons vérifier que notre modèle satisfait bien au bilan détaillé : la probabilité par unité de temps qu'une particule saute d'un site à i voisins vers un site à j voisins est p_i (donnée par l'équation 2.9), la probabilité pour qu'elle effectue le mouvement inverse est p_i ; il est alors facile de vérifier :

$$\frac{p_i}{p_j} = e^{\frac{-(i-j)E}{k_b T}} = e^{\frac{-\Delta E}{k_b T}}$$
(2.10)

Nous retrouvons la différence d'énergie entre les deux configurations finale et initiale.

D'autre part, une étude *ab initio* [55] effectuée sur une surface de Al(111) donne des valeurs de barrières cinétiques du même ordre de grandeur que les nôtres; le modèle utilisé, certes très simple reflète donc bien les propriétés de matériaux réels. Ce modèle ne tient compte d'aucune barrière "Ehrlich-Schwoebel" [56, 57, 58] lorsqu'une particule descend ou monte une marche (à trois dimensions) ou passe un cran (à deux dimensions). La figure 2.III présente les barrières cinétiques pour quelques sauts typiques. Nous avons supposé que la barrière cinétique pour qu'une particule quitte le cristal était très supérieure à la barrière de diffusion : en pratique, nous avons interdit à toute particule de quitter son cristal. Les particules ne peuvent donc se déplacer que le long de la surface du cristal.

Enfin, mentionnons les travaux du groupe de Metiu [44] à Santa Barbara où des simulations semblables sont développées. Mais les barrières cinétiques d'énergie sont calculées de manière très précise en tenant compte de l'environnement de chaque particule. De telles simulations permettent de décrire avec plus de précision un matériau donné mais elles explorent des échelles de temps plus faibles que les nôtres.



FIG. 2.III – Exemple de barrières cinétiques pour quelques sauts typiques à deux dimensions.

2.2.3 Techniques et astuces pour le Monte Carlo cinétique

Nous décrivons dans cette partie l'algorithme que nous avons utilisé lors de nos simulations. Les algorithmes de simulation Monte Carlo habituels [59] ont l'inconvénient de rejeter certains mouvements. Du temps de calcul est donc dépensé sans que le système n'évolue. Nous utilisons ici un algorithme [60, 61, 62, 63] permettant de ne rejeter aucun mouvement.

Posons tout d'abord : $\delta_i = \exp[-iE/(k_BT)]$ avec $i \leq 6$ à deux dimensions, et $i \leq 12$ à trois dimensions. Soit n_i le nombre de particules ayant i voisins à un instant donné. A chaque itération, nous calculons la probabilité p_i qu'une particule ayant i voisins bouge:

$$p_{i} = \frac{(i_{max} - i)n_{i}\delta_{i}}{i_{max}\sum_{i=1}^{s} (i_{max} - i)n_{i}\delta_{i}}$$
(2.11)

Avec $i_{max} = 6$ à deux dimensions, $i_{max} = 12$ à trois dimensions, et s un entier. Nous considérerons pour le moment que s = 6 à deux dimensions, et s = 12 à trois; nous reviendrons sur sa valeur plus tard.

Chaque particule est classée dans une catégorie en fonction de son nombre de voisins. Nous commençons par choisir une de ces catégories avec la probabilité donnée par 2.11. Une particule est ensuite choisie aléatoirement parmi toutes les particules de cette catégorie (ayant i voisins), et celle-ci bouge dans une direction aléatoire vers un site final non occupé. Le temps croît alors d'une quantité :

$$dt = \left(\nu_0 \sum_{i=1}^{s} (i_{max} - i) n_i \delta_i\right)^{-1}$$
(2.12)

La probabilité par unité de temps pour qu'une particule donnée ayant i voisins bouge est donc :

$$\frac{p_i}{n_i dt} = \frac{(i_{max} - i)}{i_{max}} \nu_0 \delta_i \tag{2.13}$$

Le terme $(i_{max} - i)/i_{max}$ vient de l'hypothèse suivante: nous considérons qu'une particule donnée (à *i* voisins) reçoit de la part du réseau (par le biais de l'agitation thermique) une impulsion dans une direction aléatoire tous les temps $\nu_0^{-1} \exp[iE/(k_BT)]$. Si le site dans lequel est envoyé la particule est occupé, celle-ci ne bouge pas. Pour gagner du temps de calcul, nous forçons la particule à bouger vers un site vide à chaque fois qu'elle est choisie, mais par contre, nous devons rajouter le facteur $(i_{max} - i)/i_{max}$ pour rétablir l'équilibre des probabilités de mouvement. Ainsi, la probabilité par unité de temps qu'une particule reçoive une impulsion du réseau est bien: $\nu_0 \delta_i = \nu_0 \exp[-iE/(k_BT)]$. Cet algorithme est très rapide [60, 61, 62, 63] puisqu'il permet de ne rejeter aucun mouvement : chaque itération contribue à l'évolution du système.

Revenons maintenant sur la valeur de s. Dans l'unique but d'accélérer les simulations, nous avons arbitrairement pris s = 3 à deux dimensions et s = 6à trois dimensions. Cette hypothèse correspond à négliger le mouvement des particules à 4 voisins et plus à 2 dimensions, et à 7 voisins et plus à 3 dimensions. Cette hypothèse n'est certes pas très réaliste, mais comme nous nous sommes intéressés en particulier aux comportements à basse température, cette hypothèse doit très peu influencer les résultats⁵. Nous verrons au cours de l'étude dans quelle mesure cette hypothèse a affecté les résultats.

2.2.4 Grandeurs d'étude

Au cours de ce travail, nous étudierons en particulier les grandeurs suivantes : le rapport d'aspect, le temps de relaxation et l'énergie totale.

Définition du rapport d'aspect

Le rapport d'aspect de nos cristaux est défini comme le maximum des rapports que l'on peut former avec les moments d'inertie. A deux dimensions, les moments d'inertie sont définis par :

$$r_x^2 = \frac{\int_{cristal} (x - x_g)^2 dx dy}{\int_{cristal} dx dy}$$
(2.14)

$$r_y^2 = \frac{\int_{cristal} (y - y_g)^2 dx dy}{\int_{cristal} dx dy}$$
(2.15)

(2.16)

Où (x_g, y_g) sont les coordonnées du centre de gravité de l'îlot. Le rapport d'aspect est défini par :

$$R_{aspect} = \frac{\max(r_x, r_y)}{\min(r_x, r_y)} \tag{2.17}$$

La généralisation à trois dimensions est immédiate.

^{5.} δ_1 décroît rapidement quand la température diminue : à T=500K $\delta_1\simeq 0.098,$ à T=200K $\delta_1\simeq 3$ 10^{-3} et à T=80K $\delta_1\simeq 5$ 10^{-7}

Définition du temps de relaxation

Le temps de relaxation d'un cristal n'est pas facile à définir. En effet, nous ne connaissons pas a priori quelle quantité (énergie, périmètre ou surface...) est la mieux adaptée pour suivre la relaxation. Nous allons donc utiliser une définition très simple et arbitraire.

Nous définissons le temps de relaxation comme étant le temps nécessaire pour qu'un cristal de rapport d'aspect 10 relaxe vers un cristal de rapport d'aspect 1.2. Le nombre de 1.2 est totalement arbitraire. Nous souhaitions arrêter les simulations dans un état suffisamment proche de l'équilibre, mais pas trop près non plus : l'évolution de la forme d'un cristal est d'autant plus lente qu'elle est proche de l'équilibre, et remplacer 1.2 par 1.1 augmenterait considérablement le temps de calcul.

D'autre part, le choix du rapport d'aspect comme quantité d'étude n'apparaît peut-être pas comme le choix le plus judicieux. D'un point de vue purement théorique, la différence d'énergie libre relative entre la forme d'équilibre du cristal et sa forme à un temps t constitue un meilleur candidat pour quantifier l'évolution. Cependant, l'énergie libre de la forme d'équilibre n'est a priori pas connue et n'est pas facilement calculable (sauf dans la limite des températures nulles où les facteurs entropiques sont négligeables). Par ailleurs, le rapport d'aspect est un critère facile à tester, et qui ne dépend ni de la taille des cristaux ni de la température. Enfin, expérimentalement, le rapport d'aspect est une quantité facilement mesurable alors que l'énergie libre des cristaux ne l'est pas. Pour ces raisons, nous avons utilisé le critère simple du rapport d'aspect.

Définition de l'énergie totale

Cette quantité a déjà été définie au paragraphe 2.2.2.

$$E_{totale} = -n_{liaisons}E\tag{2.18}$$

Où $n_{liaisons}$ est le nombre total de liaisons que comporte la cristallite.

2.3 Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté la théorie continue de Mullins et montré en quoi cette théorie n'était pas adaptée à basse température. Dans une deuxième partie, nous avons introduit le modèle physique, les techniques numériques ainsi que les différentes quantités qui serviront à caractériser la relaxation des cristaux nanométriques. Nous allons à présent rentrer dans le vif du sujet en commençant notre étude par la relaxation des cristaux bidimensionnels.

Chapitre 3 Etude à deux dimensions

Ce chapitre présente nos travaux concernant la cinétique de relaxation d'îles bidimensionnelles. Nous présentons tout d'abord les résultats obtenus lors des simulations : morphologies observées, rapport d'aspect en fonction du temps et temps de relaxation en fonction de la température et de la taille des îles. Dans un deuxième temps, nous présentons une interprétation théorique des résultats obtenus à basse température. L'accord obtenu entre les simulations et les calculs analytiques est très bon. "Il faut toujours commencer par faire les choses simples", cette maxime revient fréquemment dans le milieu de la recherche. Cette étude n'y a pas échappé. Ainsi, nous avons commencé l'étude de la relaxation d'îlots nanométriques en étudiant le cas d'îlots bidimensionnels avant de nous attaquer au problème à trois dimensions a priori plus compliqué. Les motivations de ce travail n'ont pas été uniquement théoriques. En effet, lors des expériences de dépot d'atomes par MBE (ou d'agrégats par LECBD), des îles bidimensionnelles (ou tridimensionnelles) se forment sur le substrat [5, 49]. La forme de ces îles est donnée par la cinétique du processus de dépot : ainsi voit-on fréquemment des morphologies dendritiques [64]. Ces structures sont susceptibles d'évoluer vers leurs formes d'équilibre lors d'un recuit par exemple. L'équipe de P. Thiel [25] a montré que cette relaxation pouvait, dans certains cas, se réaliser par diffusion atomique de surface.

Dans une première partie, nous donnerons et commenterons les résultats obtenus lors de nos simulations. Puis, quelques caractéristiques des îlots à deux dimensions seront décrites. Dans un dernier temps, les mécanismes limitants de la relaxation à basse température seront plus spécialement abordés : nous donnerons tout d'abord une description précise de l'étape limitante et établirons ensuite un calcul analytique permettant d'évaluer la durée moyenne de cette étape. Enfin, nous intégrerons numériquement cette durée afin d'obtenir le temps de relaxation. Ces résultats seront alors comparés à ceux obtenus par simulation.

3.1 Résultats des simulations

Cette partie est consacrée à la description des résultats obtenus par simulations; nous réserverons la prochaine partie pour les interprétations et les explications. Nous décrirons tout d'abord les morphologies des îlots à différentes températures, puis la variation du rapport d'aspect en fonction du temps. Enfin, dans un dernier temps, les variations du temps de relaxation en fonction de la taille des îlots et de la température seront étudiées.

3.1.1 Morphologies des îlots

Les simulations ont permis de mettre en évidence deux régimes haute et basse températures, pour lesquels les morphologies d'îlots sont très différentes.

La figure 3.1 présente la morphologie d'un îlot contenant 6250 particules au cours de sa relaxation à une température de 500 K. L'interface îlot-vide est très rugueuse et contient un nombre très important de crans.

La figure 3.II présente l'évolution du même îlot mais à une température de 83K. L'interface îlot-vide est cette fois-ci composée de facettes tout au long de l'évolution. Seuls quelques crans sont encore présents entre chaque facette. Ces crans servent de source de particules libres qui peuvent ensuite diffuser tout autour de l'île.



FIG. 3.1 – Évolution de la morphologie d'un îlot de 6250 particules à 500 K. L'état initial correspond à la forme la plus allongée. Nous avons superposé le périmètre des îlots à des temps régulièrement espacés.



FIG. 3.II – Évolution de la morphologie d'un îlot de 6250 particules à 83 K. Comme pour la figure 3.I, l'état initial correspond à la forme la plus allongée et nous avons superposé le périmètre des îlots à des temps régulièrement espacés.



FIG. 3.III – Forme d'équilibre d'un îlot de 6250 particules à 500K (triangles) et à 83 K (cercles).

La figure 3.III permet la comparaison directe entre les formes d'équilibre¹ de l'îlot de 6250 particules à 500K et à 83 K. De larges facettes sont présentes à 83 K, alors que l'interface est très rugueuse à 500K.

En conclusion, la morphologie des îlots nous permet de distinguer deux régimes, haute et basse températures. D'ores et déjà, nous nous attendons à ce que les mécanismes de relaxation diffèrent pour ces deux régimes : à haute température, les très nombreux crans forment autant de pièges potentiels pour les atomes permettant une diffusion atomique efficace le long du périmètre de l'îlot; à basse température, au contraire, la présence de facettes limite de manière importante le nombre de pièges et l'efficacité de la diffusion atomique devrait être par conséquent amoindrie.

3.1.2 Rapport d'aspect en fonction du temps

La figure 3.IV présente l'évolution du rapport d'aspect en fonction du logarithme du temps² à différentes températures. De plus, nous avons introduit dans ce graphique la courbe obtenue dans le cas où la cinétique est décrite par la théorie continue (voir partie 2.1.2). Cette dernière courbe est le résultat de l'intégration de l'équation de Mullins : cette intégration n'est pas possible analytiquement, et au niveau numérique, l'intégration directe de l'équation n'est pas stable. Nous décrivons dans l'appendice A la méthode mise au point par C. Misbah et A.

^{1.} Il ne s'agit pas précisément de la forme d'équilibre, mais de la dernière configuration obtenue lors des simulations pour laquelle le rapport d'aspect est d'environ 1.2

^{2.} Il s'agit d'un temps réduit : ce temps est normalisé par le temps de relaxation total.



FIG. 3.IV – Chemin cinétique suivi par les îles lors de leur relaxation vers l'équilibre. La ligne pleine représente la prédiction de l'équation de Mullins. Les différents symboles représentent les relaxations obtenues pour des îlots de 6250 particules à différentes températures. Le chemin suivi par une île plus petite a été ajouté en ligne pointillée afin de montrer un aperçu de l'étendue des chemins cinétiques observés. Nous avons normalisé le temps par le temps de relaxation total de chaque cristallite afin de pouvoir comparer les différentes courbes.

Valance [65] nous ayant permis d'obtenir cette courbe.

La figure 3.IV fait apparaître les deux régimes haute et basse températures déjà évoqués. A haute température (T > 167K), le chemin cinétique suivi est approximativement indépendant de la température. D'autre part, les courbes donnant le rapport d'aspect en fonction du temps ont des dérivés continues. Pour les températures inférieures ou égales à 100K, le chemin cinétique suivi par le système est d'un aspect tout à fait différent : des paliers horizontaux apparaissent. Les îlots passent un temps très important dans certaines configurations et ceci est d'autant plus vrai que l'échelle des abscisses de la figures 3.IV est une échelle logarithmique. Nous avons vérifié que ces configurations correspondaient à des formes complètement facettées. Le système quitte en effet très difficilement de tels états et nous avons contrôlé qu'il doit pour ce faire nucléer un germe (un nouveau rang atomique) sur une facette. Cette nucléation³ correspond avec la fin d'un plateau sur les courbes de la figure 3.IV.

D'autre part, la courbe obtenue par l'intégration de l'équation de Mullins ne correspond à aucun des résultats de nos simulations. Notamment, et contraire-

^{3.} Nous utiliserons par la suite les termes nucléation et germe dans le cas de la création d'un nouveau rang atomique. Ces mots ne seront donc pas utilisés dans leur sens habituel tout au long de ce chapitre. La création d'une nouveau rang atomique sera très largement décrite dans la partie 3.3.

ment à notre attente, cette courbe ne se superpose pas aux courbes obtenues pour les grands îlots à haute température. Nous pensons que trois explications au moins peuvent permettre de comprendre cette observation. Tout d'abord, la courbe de la figure 3.IV calculée d'après l'équation de Mullins a été obtenue pour une tension de ligne isotrope. Or, dans nos simulations, il est clair que la tension de ligne n'est pas isotrope puisque le réseau est triangulaire : Krug et col. [66] ont montré que la prise en compte de cette anisotropie pouvait permettre de comprendre de telles observations. Deuxièmement, le traitement continu utilisé pour décrire un chemin détaillé vers l'équilibre n'est peut être pas adéquat. En effet, les concepts de courbure et de potentiel chimique ne sont peut être pas adaptés à des objets nanométriques contentant si peu d'atomes. Enfin, les simulations utilisent peut être un potentiel inter-atomique trop simple pour pouvoir décrire un chemin cinétique raisonnable. L'approximation que la probabilité de transition ne dépend que de l'état initial n'est en général pas correcte. Nous nous attendons donc à ce que notre potentiel décrive correctement les exposants universels, mais pas nécessairement l'évolution détaillée dans le temps.

3.1.3 Temps de relaxation en fonction de la température



FIG. 3.V - a) Temps de relaxation en fonction de la température pour différentes îles. Chaque courbe correspond à un îlot donné dont le nombre d'atomes est noté en légende. k_bT est donné en eV et les temps sont donnés en seconde. L'énergie d'activation moyenne pour chacune de ces courbes est notée entre parenthèses. b) Énergie d'activation locale (pente des courbes de la figure a)) donnée en eV en fonction de la température en Kelvin.

La figure 3.V a) présente le temps de relaxation en fonction de $1/k_bT$ où T est la température et k_b la constante de Boltzmann. Ce temps décroît rapidement



FIG. 3.VI – Temps de relaxation (en seconde) en fonction du nombre de particules dans l'île. Les points désignent les résultats des simulations et les droites sont les régressions linéraires de ces points. Nous avons noté entre parenthèses la pente de ces régressions pour chaque température.

avec la température, et ce de la même manière pour à peu près toutes les îles. Comme le montre la figure 3.V b), l'énergie d'activation du temps de relaxation change avec la température. A haute température, l'énergie d'activation vaut environ 0.3 eV : cette énergie correspond à l'énergie nécessaire pour qu'une particule sorte d'un cran. Nous pensons que ce processus est le processus limitant à haute température, il correspond à la diffusion atomique sur une surface rugueuse. A basse température, l'énergie d'activation vaut environ 0.4 eV. Nous verrons dans les parties 3.3 et 3.4 comment cette valeur proche de 0.4 eV peut être expliquée.

3.1.4 Temps de relaxation en fonction de la taille

La figure 3.VI présente la dépendance du temps de relaxation en fonction du nombre N de particules dans l'îlot. Nous avons tracé ce graphe en diagramme Log-Log. Le temps de relaxation augmente avec la taille des îlots comme on pouvait s'y attendre. De plus, les simulations sont en bon accord avec la prédiction de Mullins $t_{eq} \propto L^4 \propto N^2$ à haute température (T > 250K). Par contre, l'exposant diminue avec la température. D'un exposant 2 à haute température, on passe à un exposant de 1.3 à 83 K. Nous n'avons pas pu obtenir d'exposant à plus basse température car les simulations deviennent alors très coûteuses en temps de calcul. Nous verrons dans les parties 3.3 et 3.4 une interprétation qui permet d'expliquer ces valeurs et qui permet aussi de montrer que l'exposant de N tend vers 1 lorsque la température tend vers 0.

3.2 Transition rugueuse effective

Les résultats précédents ont permis de distinguer deux régimes haute et basse températures avec une transition très molle entre les deux régimes, la loi de Mullins n'étant valable que dans le régime haute température. Cette distinction est tout à fait surprenante à première vue, puisqu'à deux dimensions, la transition rugueuse n'existe pas, ou du moins elle se produit à 0 Kelvin [19]. Nous nous attendons donc à ne pas pouvoir distinguer régimes haute et basse températures. Cependant, les simulations montrent la présence de "facettes" à température non nulle. Ces observations peuvent être expliquées par la nature finie de nos îlots. En effet, si la distance d'équilibre entre crans est plus grande que la taille de l'îlot, alors des "facettes" ⁴ seront présentes à la surface de l'îlot. Nous allons maintenant déterminer la distance d'équilibre entre crans. A l'équilibre et à basse température, nous pouvons considérer un gaz idéal de crans dont la densité est donnée par la formule [67]:

$$n_{cran} = 2exp(-\beta W)/a \tag{3.1}$$

Où W est l'énergie de création d'un cran, a le pas du réseau et $\beta = 1/k_bT$. Pour créer un cran, il suffit par exemple de déplacer un atome du périmètre et de le replacer n'importe où le long de ce dernier comme désigné sur la figure 3.VII. Sur un réseau triangulaire, 4 liaisons sont cassées et 2 sont créées. De plus au cours de cette transformation, 4 crans ont été créés. Ainsi, le coût en énergie par cran est⁵:

$$W = E/2 \tag{3.2}$$

La distance moyenne entre cran est donnée par la formule :

$$L_c = \frac{1}{n_{cran}} = aexp(\beta E/2)/2 \tag{3.3}$$

Cette distance diverge lorsque T tend vers 0. A une température donnée, l'îlot paraîtra facetté si $L_c > L$ où L est la taille typique de l'îlot. De même, pour un îlot de taille L donné, nous pouvons définir une température critique T_c qui fixera la limite des régimes haute et basse températures :

$$exp(\frac{E}{2k_bT_c}) = 2\frac{L}{a} \tag{3.4}$$

Pour une taille d'îlot de 640 particules ($L \approx 640^{1/2} \approx 25$), cette formule donne une température critique: $T_c = 148 K$. La figure 3.V b) permet de vérifier que

^{4.} Il ne s'agit alors pas de facettes au sens strict, la tension de ligne n'ayant pas de point de rebroussement.

^{5.} Les interactions entre crans sont de nature soit entropique soit élastique. Dans notre modèle, nous ne tenons pas compte des déformations élastiques des matériaux, et les interactions entropiques n'apparaissent pas dans l'analyse présentée ici.



FIG. 3.VII – Schéma pour le calcul de l'énergie d'un cran

 $T_c = 148K$ correspond à l'ordre de grandeur de la transition entre régime haute (énergie d'activation 0.3 eV) et basse (énergie d'activation 0.4 eV) températures.

A ce stade, nous avons mis en évidence deux régimes de relaxation, un régime haute température et un basse température. Nous venons de montrer comment ces régimes pouvaient se définir quantitativement. Le régime haute température est bien décrit par la théorie de Mullins. Il nous reste donc maintenant à établir une théorie permettant de comprendre le régime basse température. Notamment, pourquoi l'exposant de N dans la loi de puissance du temps de relaxation décroît avec la température? Et pourquoi l'énergie d'activation augmente-t-elle vers une valeur de l'ordre de 0.4eV lorsque la température diminue? La prochaine partie tente de répondre à ces questions.

3.3 Interprétation des résultats à basse température : Calcul du temps de nucléation

A basse température, les îlots restent bloqués dans des configurations complètement facettées pendant des temps très longs : la décroissance de l'énergie totale (ou du rapport d'aspect) de l'îlot en fonction du temps est une fonction en escalier. L'étape limitante du processus de relaxation est donc le passage d'une forme complètement facettée à la suivante. Comme nous l'avons déjà annoncé, nous proposons que cette étape s'effectue par la nucléation d'un germe sur une facette et par la croissance de ce germe jusqu'à ce qu'il atteigne la taille de la facette : les observations effectuées sur les îlots montrent effectivement la présence de ces germes.

Pour simplifier, considérons un îlot complètement facetté ayant la configuration donnée par la figure 3.VIII. Dans cette configuration, lorsque L est supérieur à l, l'îlot n'est pas dans sa forme d'équilibre : il va relaxer vers une forme proche de l'hexagone. L'étape limitante de la relaxation est la nucléation d'un germe sur une facette. Néanmoins, cette explication n'est pas suffisamment précise pour permettre une bonne compréhension et répondre à toutes nos interrogations. Notamment, elle ne permet pas d'expliquer les observations quantitatives (exposant de N et énergie d'activation) ni d'expliquer l'irréversibilité du processus de relaxation au niveau microscopique: pourquoi la nucléation de ces germes se



FIG. 3.VIII – Forme simple de l'îlot que nous allons considérer pour effectuer les raisonnements.

fait toujours de manière à ce que la forme obtenue soit plus proche de la forme d'équilibre que la forme initiale? Nous observons au cours de la relaxation que les germes qui nucléent sur les petites facettes l ne croissent jamais jusqu'à remplir totalement la facette et atteindre une taille l - 1; alors qu'au contraire, les germes qui nucléent sur les grandes facettes L croissent pratiquement toujours jusqu'à remplir la facette totalement et conduire l'îlot vers une forme plus proche de l'équilibre. Pourquoi, à partir de notre modèle où aucune irréversibilité n'est introduite, la relaxation de nos îlots s'effectue-t-elle bien vers la forme d'équilibre?

Nous proposons dans la partie qui suit de décrire qualitativement mais précisément cette étape de nucléation ce qui nous permettra de donner une explication quant à l'irréversibilité du processus de relaxation. Puis dans une deuxième partie, nous montrerons qu'il est possible de mettre en équation notre raisonnement et de déterminer de manière quantitative le temps nécessaire à la nucléation.

3.3.1 Description qualitative de la nucléation

Décrivons précisément les différentes étapes de la nucléation d'un nouveau germe. Nous considérons toujours l'îlot donné par la figure 3.VIII. Pour créer un germe, deux particules doivent monter sur une même facette et s'y rencontrer : la probabilité d'un tel événement peut dépendre de la longueur de la facette. Une fois que ce germe est créé, il est important de remarquer que l'énergie totale de l'îlot ne change pas lorsqu'un atome est transféré d'un cran au germe : 3 liaisons sont cassées, et 3 sont crées (voir la figure 3.IX). De même, l'énergie totale de l'îlot ne change pas lorsqu'une particule quitte le germe pour retourner vers son point d'émission. Ce type de nucléation est ici bien différent de la nucléation classique [68] dans laquelle l'énergie commence par croître jusqu'à un rayon critique, puis décroît ensuite. Nous continuerons néanmoins d'utiliser les termes nucléation et germe dans notre cas, en gardant à l'esprit qu'ils n'ont pas leurs sens habituels.


FIG. 3.IX - Lors du passage d'une particule d'une facette l à une facette L, 3 liaisons sont cassées et 3 sont crées.

Ainsi, pour notre système, le germe créé peut croître ou décroître aléatoirement sans que l'énergie totale de l'îlot ne varie. Cependant, il y a une exception à cette règle: lorsque l'atome qui rejoint le germe était le dernier du rang d'une autre facette (il avait alors uniquement 2 voisins), l'énergie du système décroît alors d'une valeur correspondant à une énergie de liaison E. L'îlot est alors dans une configuration où il lui serait extrêmement improbable de retourner dans sa précédente configuration: un nouveau germe devrait nucléer alors qu'il existe encore des crans (voir la figure 3.Xb)) jouant le rôle de piège sur le périmètre de l'îlot.

En conclusion, nous venons de montrer que le taille du germe critique est la taille de la plus petite facette de l'îlot. Ce scénario permet d'expliquer l'irréversibilité de la relaxation. En effet, imaginons qu'un germe apparaisse sur une petite facette de longueur l (voir figure 3.Xa)), la taille maximum de ce germe est l-1 (la facette est alors pleine). Puisque les atomes formant ce germe viennent soit d'une grande facette de taille L, soit d'un petite facette de taille l, aucune facette ne peut disparaître totalement. L'îlot ne peut donc jamais se stabiliser et son énergie ne décroît jamais : le germe ne peut que disparaître. Par contre, lorsqu'un germe apparaît sur une grande facette : ce germe peut croître ou décroître, mais dès que la taille de ce germe atteint la taille d'une petite facette, l'énergie totale de l'îlot décroît et l'îlot n'a pratiquement aucune chance de retourner dans son état précèdent (voir figure 3.X b). Nous pensons que ce mécanisme est à l'origine microscopique de l'irréversibilité de la relaxation.

Si l'on sort du cadre des approximations effectuées en supposant un îlot complètement facetté mais de forme hexagonale quelconque, et en supposant que les atomes formant le germe proviennent de n'importe quelle facette, il est alors facile de voir que seule la nucléation sur la plus petite des facettes de l'îlot ne pourra pas donner lieu à un germe stable. D'autre part, la taille critique des germes stables sera de l'ordre de la taille de la plus petite facette et non pas exactement la taille de la plus petite facette.

Néanmoins, dans le cadre de ce travail, nous conserverons les hypothèses et



FIG. 3.X - a) Lorsqu'un germe se crée sur une petite facette et croît jusqu'à la remplir totalement, aucun rang d'une autre facette ne peut disparaître. b) Lorsqu'un germe croît sur une grande facette, tout un rang d'une petite facette peut disparaître et abaisser l'énergie totale du système.

approximations effectuées précédemment et nous retiendrons que l'étape limitante du processus de relaxation est la formation d'un germe de taille l sur une grande facette de taille L.

3.3.2 Mise en équation et résolution

Nous nous proposons ici de calculer la durée de l'étape limitante. Pour cela, nous allons considérer la croissance d'un germe comme la succession d'un certain nombre d'états de l'îlot, et calculer le temps et la probabilité pour passer d'un état à un autre. Nous considérons toujours l'îlot complètement facetté de la figure 3.VIII et nous normaliserons toutes les longueurs par le pas du réseau *a*. Les différents états successifs considérés lors de la croissance du germe sont les suivants (voir aussi la figure 3.XI):

- état 0: aucune particule sur les facettes.
- état 1: une particule est sur la facette de taille L (elle a été émise à partir d'une des extrémités de la facette).
- état 2: deux particules sont sur la facette L: l'une d'elle a été émise d'une des extrémités alors que l'autre diffusait et avait été émise bien avant.
- état 3: 2 particules sont sur la facette L, mais elles sont liées.
- état 4 : 3 particules liées sur la facette L.
- ...
- état n: n-1 particules liées sur la facette L.

Cette succession d'états forme une chaîne de Markov: en effet, le passage d'un état à un autre ne dépend que de l'état actuel du système et pas des évènements



FIG. 3.XI – Diagramme présentant les premiers états considérés lors de la création d'un germe sur une facette.

antérieurs. Notre but est de calculer le temps pour passer de l'état 0 à l'état l + 1: en effet, comme nous l'avons expliqué précédemment, l'état l + 1 est un état absorbant; une fois dans cet état, le système ne peut plus revenir à l'état l. Pour simplifier encore un peu plus les choses, nous discrétisons le temps : la chaîne de Markov devient alors une chaîne de Markov à temps discret dont la résolution se fera beaucoup plus facilement. L'unité de temps est choisie égale à τ_2 , le temps typique pour qu'une particule à deux voisins bouge. τ_2 est en fait le plus petit temps pertinent du problème : il correspond au temps de diffusion d'une particule sur une facette d'un site du réseau à son voisin. Ainsi, en prenant cette unité de temps, l'opération de discrétisation n'affectera pas le résultat. Par soucis de clarté, nous parlerons de temps dans le cas du temps discret de la chaîne de Markov, et de temps réel dans le cas du temps des processus réels. La relation entre les deux est simplement : temps = $\frac{temps reel}{\tau_2}$. D'autre part, nous définissons la grandeur sans dimension :

$$\rho = \frac{\tau_2}{\tau_3} = exp(-E/kT) \tag{3.5}$$

Nous vérifions facilement d'une part que ρ est une quantité très petite dans le cas des faibles températures et d'autre part, que nous pouvons relier ce paramètre à la distance moyenne entre crans calculée Sect. 3.2 :

$$\rho = \frac{1}{4L_c^2} \tag{3.6}$$

Si bien que, dans le cas des basses températures où $L_c \gg L$, nous pouvons écrire: $\sqrt{\rho}L \ll 1$, soit $\rho L \ll 1/L < 1$.



FIG. 3.XII – Schéma simple de la chaîne envisagée pour calculer les quantités p_1, q_1 et α_1 .

A ce stade, nous avons défini la chaîne de Markov et l'unité de temps. Il nous reste à présent à déterminer les probabilités de passage d'un état à un autre pendant l'unité de temps τ_2 . Le lecteur non familiarisé avec les mathématiques utilisées pour la résolution des chaînes de Markov pourra se reporter à l'ouvrage de A.Ruegg [69] dont nous nous sommes largement inspirés.

Soit α_i la probabilité pour que le système dans l'état *i* au temps *n* reste dans l'état *i* au temps n + 1, p_i la probabilité de transition de l'état *i* à l'état i + 1pendant une unité de temps, et enfin q_i la probabilité de transition de l'état *i* à l'état i - 1. Les diverses quantités q_i, α_i et p_i doivent être calculées à partir des processus physiques qui permettent de passer d'un état à un autre. Une relation évidente entre ces quantités est :

$$q_i + \alpha_i + p_i = 1 \tag{3.7}$$

Calculons dans un premier temps les quantités p_1, q_1 et α_1 . Le calcul direct de ces quantités n'étant pas aisé, nous avons recours à une analyse plus astucieuse. Supposons pour cela que les états 0 et 2 soient absorbants, et supposons que le système soit dans l'état 1 (voir la figure 3.XII). En attendant suffisamment longtemps, le système se retrouvera soit dans l'état 0 soit dans l'état 2. Soit b_2 la probabilité que le système se retrouve dans l'état 2 au bout d'un temps infini et b_0 , la probabilité qu'il se retrouve dans l'état 0. On a trivialement $b_0 + b_2 = 1$. Et avant de se retrouver dans l'un de ces deux états, le système aura passer un certain temps dans l'état 1. Soit n_1 le temps moyen passé dans l'état 1.

Le temps moyen n_1 que le système passe dans l'état 1 correspond au temps réel moyen qu'une particule reste sur une facette de longueur L en partant d'une des extrémités. Cette particule effectuant une marche aléatoire, le temps réel moyen qu'elle reste sur la facette se calcule facilement : $L\tau_2$. Et dans le cas de la chaîne de Markov, on montre que n_1 doit vérifier la relation $n_1 = 1 + \alpha_1 n_1$ soit $n_1 = \frac{1}{1-\alpha_1}$. D'où, en repassant au temps réel, il vient :

$$n_1 = \frac{1}{1 - \alpha_1} = L \tag{3.8}$$

D'autre part, la probabilité b_2 que le système passe dans l'état 2 est la probabilité qu'une particule sorte d'un cran alors que la première particule est encore sur la facette : ce calcul de probabilité (loin d'être évident pour obtenir une formule relativement précise) est fait dans l'appendice B. Les formules obtenues B.9 et B.10 sont respectivement ::

$$b_{2} = P = 1 - \left[\frac{2\sinh(2\sqrt{\rho}(L-1))}{\sinh(2\sqrt{\rho}L)} - \frac{\sinh(2\sqrt{\rho}(L/2-1))}{\sinh(\sqrt{\rho}L)}\right]$$
(B.9)
= $2\rho(L-1) + o(\rho)$ (B.10)

Cette probabilité b_2 peut aussi être calculée dans le cas de la chaîne de Markov à partir de l'équation $b_2 = \alpha_1 b_2 + p_1$, soit $b_2 = \frac{p_1}{1-\alpha_1}$. Ainsi en utilisant Eq. 3.7, Eq. 3.8 et Eq. B.10, il vient :

$$p_1 = \frac{P}{L} \simeq 2\rho \frac{L-1}{L} + o(\rho) \tag{3.9}$$

$$\alpha_1 = 1 - 1/L \tag{3.10}$$

$$q_1 = \frac{1}{L} - \frac{P}{L} \simeq \frac{1}{L} - 2\rho \frac{L-1}{L} + o(\rho)$$
 (3.11)

Où P est donné par l'équation B.9. Nous avons à la fois une expression exacte de p_1, α_1 et q_1 (car l'expression de P est exacte), ainsi qu'une expression approchée correspondant au développement limité quand $\rho \to 0$. Ce développement nous permettra d'obtenir des expressions analytiques simples.

Nous pouvons maintenant effectuer le même genre de calcul pour établir les expressions de p_2 , α_2 et q_2 . Sachant que la probabilité P_{Δ} que deux particules se collent (état 3) (le calcul de cette probabilité est effectué⁶ dans l'appendice C), et que le temps moyen $\langle \tau \rangle$ qu'il faut pour quitter l'état 2 (ce temps est calculé dans l'appendice D) sont donnés par les formules C.19 et D.12:

$$P_{\Delta} = \lambda \frac{1}{L} + o(1/L^2) \qquad (C.19)$$

avec
$$\lambda = \left(\frac{\cos \pi \pi + 1}{\sin \pi}\right) \pi$$
 (C.20)

$$\langle \tau \rangle = \kappa L \tau_2$$
 (D.12)
avec $\kappa = \frac{4}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{1+4k^2} \left[2 - \frac{1}{(2k+1)} \right] \approx 0.2888$ (D.13)

avec
$$\kappa = \frac{1}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{1+4k^2} \left[2 - \frac{1}{(2k+1)}\right] \sim 0.2000$$
 (D)

Nous obtenons en utilisant les formules C.19 et D.12 :

$$p_2 = \frac{\lambda}{\kappa L^2} \tag{3.12}$$

$$\alpha_2 = 1 - \frac{1}{\kappa L} \tag{3.13}$$

$$q_2 = \frac{1}{\kappa L} - \frac{\lambda}{\kappa L^2} \tag{3.14}$$

^{6.} Pour donner un ordre d'idée, ce difficile calcul nous a demandé environ 3 à 4 mois de recherche et la collaboration de Hernán Larralde. De plus, nous remarquons que plusieurs papiers très récents évoquent des problèmes analogues: voir par exemple cond-mat/0102212 et cond-mat/0012513.

Pour les étapes suivantes, nous allons maintenant supposer que la probabilité pour passer de l'état 3 à l'état 4 est la même que celle pour passer de l'état 4 à l'état 5, et plus généralement que les probabilités pour passer de l'état *i* à i + 1 sont indépendantes de $i : p_i = p_{i+1} = p$ pour $i \ge 3$. De même, on suppose : $\alpha_i = \alpha_{i+1} = \alpha$ pour $i \ge 3$, et $q_i = q_{i+1} = q$ pour i > 3.

Pour établir les quantités p, q et α , nous avons calculé dans l'appendice E le temps moyen $t_{p,q,\alpha}$ que met une particule pour aller de l'état i à l'état i + 1, en supposant que la distance moyenne entre les crans et le germe est L/2. Ce temps $t_{p,q,\alpha}$ est donné par l'équation E.11:

$$t_{p,q,\alpha} = \frac{L}{4}\tau_3 + \frac{L(L-2)}{4}\tau_2$$
 (E.11)

D'autre part, puisque p = q (une particule a autant de chances de quitter le germe que le germe n'en a de croître), il vient :

$$p = 2\rho/L - \frac{2(L-2)}{L}\rho^2 + o(\rho^2)$$
(3.15)

$$\alpha = 1 - \frac{4\rho}{L} + \frac{4(L-2)}{L}\rho^2 + o(\rho^2)$$
(3.16)

$$q = 2\rho/L - \frac{2(L-2)}{L}\rho^2 + o(\rho^2)$$
(3.17)

En ce qui concerne la quantité q_3 , la probabilité de retourner à l'état 2 sachant que le système est à l'état 3 est pratiquement égale à q: nous allons faire cette supposition.

Nous avons maintenant tous les éléments pour résoudre la chaîne de Markov. Cependant, la chaîne construite ne prend pas en compte la possibilité qu'un germe nuclée sur la petite facette. Pour prendre en tenir, nous rajoutons des nouveaux états :

- état -1: une particule est sur la facette de taille l (elle a été émise d'une des extrémités de la facette).
- état -2: deux particules sont sur la facette l: l'une d'elle a été émise d'une des extrémités alors que l'autre diffusait et avait été émise bien avant.
- état -3: 2 particules sont sur la facette l, mais elles sont liées.
- -état -4:3 particules liées sur la facette l.
- ...

- état -l: l - 1 particules liées sur la facette l.

Si le système arrive jusqu'à l'état -l, il ne peut que retourner à l'état -(l-1), ou rester dans l'état -l: notre analyse qualitative du paragraphe 3.3.1 apparaît



FIG. 3.XIII – Schéma présentant la chaîne de Markov étudiée.

dans cette hypothèse (un germe sur une petite facette ne peut que disparaître) et dans l'hypothèse que l'état l + 1 est absorbant. Les différentes probabilités de transition que nous devons prendre en compte pour ces nouveaux états seront les mêmes que celles précédemment calculées en remplaçant L par l. Nous avons donc⁷: $q_{-i} = p_i(L \Rightarrow l)$, $p_{-i} = q_i(L \Rightarrow l)$ et $\alpha_{-i} = \alpha_i(L \Rightarrow l)$ pour $i \ge 1$ excepté pour l'état -l pour lequel on a $\alpha_{-l} = \alpha(L \Rightarrow l)$ mais $p_{-l} = 2q(L \Rightarrow l)$. Dans la suite, nous utiliserons la notation: $p_i^* = p_i(L \Rightarrow l)$, pour alléger les expressions.

Enfin, il nous reste à déterminer les valeurs de p_0, q_0 et α_0 . Ces valeurs s'obtiennent simplement en remarquant que le temps moyen pour quitter l'état 0 correspond au temps réel moyen pour qu'une particule sorte d'un cran : chaque facette possède *deux* crans à chacune de ses extrémités, donc le temps réel moyen que le système passe dans l'état 0 est $\tau_3/2$. D'autre part, la probabilité qu'un germe nuclée sur une facette L de l'îlot est simplement donnée par $\frac{L}{L+2l}$. Nous en déduisons donc :

$$p_0 = 2\frac{L}{L+2l}\rho \tag{3.18}$$

$$\alpha_0 = 1 - 2\rho \tag{3.19}$$

$$q_0 = 2\frac{2l}{L+2l}\rho (3.20)$$

Nous avons résumé dans la figure 3.XIII le diagramme complet de la chaîne de Markov à résoudre. Nous nous proposons de calculer le temps moyen nécessaire pour passer l'état 0 à l'état l + 1. Soit n_i le temps moyen pour passer de l'état i

^{7.} la notation $L \Rightarrow l$ indique que L doit être remplacé par l dans les expressions

à l'état l + 1. Les différentes relations entre les n_i s'écrivent alors [69] :

avec

$$n_{-l} = 1 + 2q^* n_{-l-1} + \alpha^* n_{-l} \tag{3.21}$$

$$n_{-k} = 1 + q^* n_{-k-1} + \alpha^* n_{-k} + p^* n_{-k+1}$$
(3.22)
avec $3 \le k \le l$

$$n_{-2} = 1 + q_2^* n_{-1} + \alpha_2^* n_{-2} + p_2^* n_{-3}$$
(3.23)

$$n_{-1} = 1 + q_1^* n_0 + \alpha_1^* n_{-1} + p_1^* n_{-2}$$
(3.24)

$$n_0 = 1 + q_0 n_{-1} + \alpha_0 n_0 + p_0 n_1 \tag{3.25}$$

$$n_1 = 1 + q_1 n_0 + \alpha_1 n_1 + p_1 n_2 \tag{3.26}$$

$$n_2 = 1 + q_2 n_1 + \alpha_2 n_2 + p_2 n_3 \tag{3.27}$$

$$n_{k} = 1 + qn_{k-1} + \alpha n_{k} + pn_{k+1}$$
avec
$$3 \le k \le l - 1$$
(3.28)

La condition aux limites s'écrit : $n_{l+1} = 0$. Il s'agit ici de calculer à partir de toutes ces équations la valeurs de n_0 en fonction des quantités q_i, α_i et p_i . Ce calcul facile mais long et fastidieux est effectué dans l'appendice F. Nous obtenons :

$$p_{0}\left(1 - \frac{q_{1}}{1 - \alpha_{1} - p_{1}B}\right)n_{0} = 1 + p_{0}\frac{1 + p_{1}A}{1 - \alpha_{1} - p_{1}B} + q_{0}\left(\frac{1}{q_{1}^{*}} + \frac{p_{1}^{*}}{q_{1}^{*}q_{2}^{*}} + \frac{p_{1}^{*}p_{2}^{*}}{q_{1}^{*}q_{2}^{*}p^{*}}(l - 5/2)\right)$$
(3.29)

avec:

$$A = \frac{1 + \frac{p_2}{p} \frac{l-2}{2}}{1 - \alpha_2 - p_2 \frac{l-2}{l-1}}$$
(3.30)

$$B = \frac{q_2}{1 - \alpha_2 - p_2 \frac{l-2}{l-1}} \tag{3.31}$$

(3.32)

Nous donnons d'autre part dans l'appendice F l'expression finale du temps réel (équation F.11) pour nucléer un germe de taille l sur une facette de taille L:

$$\tau(L,l) = \frac{\tau_3^2}{\tau_2} \frac{(L+2l)}{4L(L-1)} \left[(\frac{L}{\lambda} - 1)(l-1) + 1 \right] + O(\tau_3)$$
(3.33)

Nous n'avons ici conservé que le terme dominant à faible température.

3.4 Estimation du temps de relaxation

Dans la section précédente, la durée de l'étape limitante du processus de relaxation a été déterminée. Nous nous proposons dans cette partie d'intégrer cette durée afin d'obtenir une estimation du temps de relaxation. Dans un premier temps, nous montrerons par des raisonnements de type lois d'échelle, que le terme dominant du temps de nucléation donné par l'équation 3.33 permet d'obtenir un temps de relaxation qui varie comme le nombre d'atomes dans l'îlot à basse température. Puis dans un deuxième temps, les temps de nucléation obtenus à partir de l'équation 3.29 seront directement sommés (intégrés) à l'aide d'un système d'équations différentielles que l'on aura préalablement établi. Pour finir, nous comparerons ces résultats aux résultats de nos simulations.

3.4.1 lois d'échelle

Dans cette section, nous allons effectuer un raisonnement de type lois d'échelle. Nous supposons qu'à tout instant, la forme de l'îlot peut être caractérisée par L et l. Nous avons démontré dans la partie 3.3 que le temps nécessaire à la formation d'un nouveau rang sur la grande facette est donné par $\tau(L, l)$ (équation 3.33). En appelant v(L) la vitesse normale de la grande facette, et en prenant toujours comme unité de longueur le pas du réseau, il vient dans la limite des basses températures:

$$v(L) \approx \frac{1}{\tau(L,l)} \approx \frac{4\tau_2 L(L-1)}{\tau_3^2 (L+2l) \left[(\frac{L}{\lambda} - 1)(l-1) + 1 \right]}$$
 (3.34)

Une manière de déterminer les propriétés d'échelle est d'effectuer une dilatation de toutes les longueurs $x \to \lambda x$, et de regarder comment le temps $t \to t'$ doit être dilaté pour conserver la même expression. A partir de l'équation 3.34, il vient :

$$t' = \lambda^2 t \tag{3.35}$$

Nous déduisons des équations 3.34 et 3.35, la loi d'échelle pour le temps de relaxation. L'équation 3.35 indique que le temps de relaxation varie comme le nombre de particules dans l'îlot, et d'après l'équation 3.34, la dépendance en température de ce temps de relaxation est donnée par le facteur τ_3^2/τ_2 .

$$au_{relaxation} \propto \frac{ au_3^2}{ au_2} N$$
 (3.36)

où N est le nombre de particules dans l'îlot. Nous vérifions facilement que $\tau_3^2/\tau_2 = \nu_0^{-1} e^{(0.4/kT)}$. Le résultat de l'équation 3.36 est en accord avec les simulations Monte Carlo (Sect. 3.1.3 et 3.1.4): l'exposant dans la loi de puissance du temps de relaxation en fonction de N diminue lorsque la température s'abaisse et l'énergie d'activation du temps de relaxation augmente en tendant vers 0.4 eV. De plus, nous montrons que dans la limite des très basses températures, le temps de relaxation est proportionnel au nombre de particules dans l'îlot.

3.4.2 Intégration directe

Le calcul effectué dans la section 3.3.2 et l'appendice F permet d'obtenir un développement de n_0 jusqu'à l'ordre 0 en ρ . Ainsi, nous pouvons espérer obtenir une estimation du temps de relaxation pour des températures intermédiaires entre haute et basse. Nous allons ici mettre en place un système d'équations différentielles qui sera intégré numériquement, mais qui permettra de prendre en compte tous les termes du développement de $\tau(L, l)$.

Raisonnons une nouvelle fois sur l'îlot donné par la figure 3.VIII. Soit v(l) la vitesse normale de la facette l, et v(L) celle de la facette L. Nous faisons l'approximation que les grandeurs L et l sont *continues*. La conservation de la matière impose:

$$Lv(L) + 2lv(l) = 0 (3.37)$$

Des relations géométriques permettent d'établir des liens entre les quantités $\frac{dl}{dt}, \frac{dL}{dt}, v(L)$ et v(l):

$$v(L) = \sqrt{3}/2\frac{dl}{dt} \tag{3.38}$$

$$v(l) = \sqrt{3}/4\left(\frac{dl}{dt} + \frac{dL}{dt}\right) \tag{3.39}$$

Et donc en utilisant les équation 3.34 et 3.37, le système d'équations 3.38 et 3.39 se réécrit sous la forme :

$$\frac{dl}{dt} = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{\tau(L,l)} \tag{3.40}$$

$$\frac{dL}{dt} = -\frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{L}{l} + 1\right) \frac{1}{\tau(L,l)}$$
(3.41)

Nous intégrons numériquement ces équations, en partant d'une configuration (L, l) d'îlot de rapport d'aspect environ 10, et nous arrêtons l'intégration lorsque le rapport d'aspect vaut 1.2. Les rapports d'aspect sont ici calculés de la manière suivante :

$$R = \frac{r_x}{r_y} \tag{3.42}$$

$$r_x^2 = \frac{1}{Volume} \iint_{Surface \ de \ l'ile} (x - x_G)^2 dx dy \qquad (3.43)$$

$$r_y^2 = \frac{1}{Volume} \iint_{Surface} (y - y_G)^2 dx dy$$
(3.44)

avec
$$Volume = \iint_{Surface} dxdy$$
 (3.45)

D'autre part, nous utilisons pour le temps $\tau(L, l)$ la formule exacte de n_0 donnée à partir de l'équation 3.29, les valeurs de p_0, q_0, α_0 données par les formules



FIG. 3.XIV – Temps de relaxation (en seconde) en fonction du nombre de particules dans l'île : résultats des simulations Monte Carlo (points) pour différentes températures en Kelvin. Les lignes sont les courbes obtenues par intégration numérique du système d'équations différentielles 3.40 et 3.41.

Eq. 3.18, 3.19 et 3.20, les valeurs exactes de p_1, q_1, α_1 en utilisant la formule B.9 dans les équations 3.9, 3.10 et 3.11, les valeurs de p_2, q_2, α_2 données par les formules Eq. 3.12, 3.13 et 3.14 pour lesquelles nous avons utilisé les valeurs numériques de λ et κ (Eq. C.20 et Eq. D.13) et enfin les valeurs de p, q et α données par les formules 3.15, 3.16 et 3.17. Nous avons reporté sur la figure 3.XIV le temps de relaxation obtenu en fonction du volume des îlots considérés, et d'autre part, nous avons superposé à ces courbes les différents points obtenus lors de nos simulations Monte Carlo. Les courbes obtenues à partir de l'intégration numérique sont en très bon accord avec les points obtenus par simulation Monte Carlo.

3.4.3 Discussion

Le bon accord entre les résultats des simulations et les calculs analytiques valident notre hypothèse quant à l'étape limitante du processus de relaxation et notre interprétation du mécanisme de cette étape. Cependant, malgré ce très bon accord, ces courbes amènent plusieurs remarques.

Ces courbes sont tracées en diagramme Log-log: une différence de 0.3 entre les ordonnées de deux points (différence peu visible à l'oeil dans la figure 3.XIV) signifie un facteur 2 sur les temps. De plus, notre calcul n'a pas pris en compte plusieurs ingrédients.

Tout d'abord, lorsque la température est pratiquement nulle, les îlots sont effectivement complètement facettés, sans aucun cran, comme nous l'avons supposé dans la figure 3.VIII. Mais dès que la température s'élève un peu, des crans apparaissent entre les facettes, de telle manière qu'une particule allant d'une petite facette vers un grande facette sera ralentie par la présence de ces crans. Intégrer cet effet dans nos calculs aurait donc pour conséquence de translater un peu nos courbes vers le haut. Nous aurions pu prendre en compte cet effet dans la chaîne de Markov: cela aurait compliqué un peu plus les calculs, mais surtout pour ce faire, nous aurions s eu besoin de connaître le nombre de crans entre chaque facette en fonction de la température. Ne le connaissant pas, nous aurions été obligé de l'introduire comme paramètre dans nos équations⁸. Nous avons préféré présenter un calcul sans paramètre et qui demeure déjà assez compliqué sans cet effet.

D'autre part, nous avons supposé pour établir le système d'équations différentielles 3.40 et 3.41 que l'on passait d'une forme complètement facettée avec une facette L à un autre forme complètement facettée avec L + 1 par nucléation d'un nouveau rang. Or le système n'a qu'un nombre limité de formes complètement facettées. L'analyse effectuée ici tient donc compte de trop de formes complètement facettées par rapport aux simulations : intégrer cet effet dans nos calculs devrait donc translater les courbes obtenues vers le bas. Calculer exactement la surestimation due à cet effet nous apparaît être un problème très difficile à résoudre et nous n'avons pas tenté de le faire. Les deux effets qui viennent d'être exposés et dont nous n'avons pas tenu compte agissent en sens opposés.

Enfin, nous observons un très bon accord entre les simulations Monte Carlo et les courbes intégrées, non seulement pour les très basses températures, mais aussi aux hautes températures : l'accord est encore très bon à 250 K. Ceci est beaucoup plus surprenant. En effet, pour établir la formule du temps de nucléation 3.33, nous avons supposé que le système était dans le régime basse température $L_c \gg$ L: c'est à dire que la longueur de corrélation d'équilibre entre crans est très supérieure à la taille caractéristique de l'île. Or, un petit calcul rapide donne (en unité de pas du réseau):

$$L_c(500K) = 1.59$$

$$L_c(250K) = 5.08$$

$$L_c(125K) = 51.8$$

$$L_c(83K) = 542$$

Ainsi, il apparaît tout à fait étonnant de retrouver les bonnes valeurs du temps de relaxation aux températures de 500K et 250K, où le raisonnement que nous avons effectué ne s'applique plus au vue des valeurs de L_c . Nous n'avons pas d'explications physiques permettant de rendre compte du très bon accord entre nos calculs analytiques et les résultats des simulations Monte Carlo à ces tempé-

^{8.} Le nombre de crans entre chaque facette doit suivre une loi de type Arrhénius analogue à la loi 3.1, mais nous ne connaissons pas le préfacteur et nous avons besoin d'un nombre entier de crans entre chaque facette et pas d'une valeur moyenne.



FIG. 3.XV – Diagramme schématique présentant les allures asymptotiques du temps de relaxation en fonction de la taille des îlots. Les domaines haute et basse températures sont signalés ainsi que les principales caractéristiques des lois puissances régissant la relaxation des îlots 2D dans ces domaines c'est à dire l'exposant du nombre de particules N dans l'îlot, et l'énergie d'activation du temps de relaxation.

ratures.

L'image présentée dans cette partie semble être suffisamment complète pour fournir une compréhension globale mais précise des processus conduisant à la relaxation d'îlots bidimensionnels à basse température.

3.5 Courbe universelle

Cette étude à deux dimensions nous a amené à distinguer deux régimes de relaxation : un régime haute température régi par la loi de Mullins (Sect. 3.1.4), et un régime basse température régi par la loi Eq. 3.36^9 . Les domaines haute température et basse température sont définis à partir de la quantité L_c établie Sect. 3.2. Ainsi, les équations suivantes permettent de résumer les deux comportements observés :

$$t_{relaxation}^{HT} \propto \exp[3E/k_bT]N^2 \text{ pour } N \gg L_c^2$$
 (3.46)

$$t_{relaxation}^{LT} \propto \exp[4E/k_bT]N \text{ pour } N \ll L_c^2$$
 (3.47)

Pour $L = L_c$, les deux temps de relaxation ci-dessus doivent être identiques. C'est effectivement le cas en tenant compte du fait : $\exp[3E/k_bT] \propto L_c^6$ et $\exp[4E/k_bT] \propto$

^{9.} Dans cette partie, nous ne tiendrons compte que des comportements asymptotiques tout en gardant à l'esprit qu'il existe une transition entre les deux régimes.



FIG. 3.XVI – Résultats des simulations dans les coordonnées $(log(t_{relaxation}/N_c^5), log(N/N_c))$ (le temps de relaxation est donné en seconde). Tous les points obtenus se placent sur une même courbe. Les deux droites en trait plein sont de pente 1 et 2: elles permettent de mettre en évidence les deux régimes haute et basse températures.

 L_c^8 , puisqu'en reportant ces relations dans les équations 3.46 et 3.47, il vient :

$$t_{relaxation}^{HT}(L_c) \propto L_c^{10} = N_c^5$$
(3.48)

$$t_{relaxation}^{LT}(L_c) \propto L_c^{10} = N_c^5$$
(3.49)

Où N_c est défini par $N_c = L_c^2$. Les équations 3.48 ou 3.49 définissent la courbe partageant le plan $(log(T_{relaxation}), log(N))$ en deux parties haute et basse températures. La figure 3.XV illustre schématiquement l'allure des courbes dans ce plan.

Nous pouvons poursuivre cette analyse en remarquant que les équations 3.46 et 3.47 peuvent s'écrire sous une forme simplifiée ne dépendant que du nombre de particules normalisé par le nombre N_c :

$$t_{relaxation} \propto \begin{cases} N_c^5 \left(\frac{N}{N_c}\right)^2 & \text{for } \frac{N}{N_c} \gg 1\\ N_c^5 \frac{N}{N_c} & \text{for } \frac{N}{N_c} \ll 1 \end{cases}$$

Ainsi, le temps de relaxation est une fonction simple du rapport N/N_c . En traçant la quantité $t_{relaxation}/N_c^5$ en fonction de N/N_c , la courbe obtenue ne dépend pas de la température : la figure 3.XVI présente les points obtenus à partir de nos simulations, dans un diagramme $(log(t_{relaxation}/N_c^5), log(N/N_c))$. Les points s'ajustent bien sur une même et unique courbe. Nous avons tracé des droites de pente 1 et 2 pour distinguer les deux régimes haute et basse températures. Nous observons que la zone de transition entre ces régimes se situe bien autour du point $log(N/N_c) = 0$, ce qui est bien en accord avec notre analyse.

3.6 Conclusion

Au cours de cette étude à deux dimensions, deux régimes de relaxation, haute et basse températures ont été mis en évidence. Le régime de relaxation haute température est bien décrit par la loi Mullins : l'étape limitante de la relaxation est la diffusion atomique de surface. Cette loi ne devient plus valable à basse température : la nouvelle étape limitante de la relaxation à basse température est la nucléation d'un germe de taille critique sur une facette. Nous avons donné une description très précise de cette étape et sa durée a été déterminée en utilisant le cadre mathématique des chaînes de Markov. L'accord entre les résultats de nos simulations et les calculs analytiques est très bon. Enfin, un critère précisant les domaines haute et basse température a été établi, et nous avons réussi à synthétiser nos résultats sous forme d'une courbe universelle donnant le temps de relaxation en fonction du nombre d'atomes dans l'îlot.

Ces différents résultats permettent d'avoir une compréhension précise des phénomènes régissant la relaxation de forme des îlots bidimensionnels.

Les travaux présentés dans ce chapitre ont fait l'objet des deux publications suivantes :

- P. Jensen, N. Combe, H. Larralde, J. -L. Barrat, C. Misbah, and A. Pimpinelli, Euro. Phys. J. B 11, 497-504 (1999).
- N. Combe and H. Larralde, Phys. Rev. B 62, 16074 (2000).

Chapitre 4 Etude à trois dimensions

Ce chapitre présente l'étude de la cinétique de relaxation de cristallites tridimensionnelles. Nous présentons tout d'abord les résultats obtenus lors des simulations : temps de relaxation en fonction de la température et de la taille des cristallites et rapport d'aspect en fonction du temps. Dans un deuxième temps, nous étudierons précisément l'étape limitante de la relaxation à basse température. Nous montrerons que le temps de relaxation varie exponentiellement avec la taille des cristallites à basse température. Après avoir examiné la relaxation d'îles bidimensionnelles, nous allons maintenant présenter l'étude effectuée sur des cristallites tridimensionnelles. Cette étude est motivée par les nombreuses expériences de dépôt en épitaxie et en particulier par les expériences du groupe 'Agrégats' du Département de Physique des Matériaux de l'université Claude Bernard Lyon 1. Au lieu de déposer des atomes, les expérimentateurs de ce groupe déposent des agrégats déjà formés (technique LECBD) sur le substrat, ceux-ci peuvent alors diffuser [70, 14, 71] et coalescer [47] lors de leurs rencontres. La vitesse de coalescence de deux agrégats est donc un critère important pour le contrôle de la croissance et de la morphologie de ces couches. L'étude présentée ici concerne la cinétique de relaxation de forme de cristallites tridimensionnelles.

Dans une première partie, nous exposerons brièvement quelques résultats connus sur la transition rugueuse : en effet, une surface dans un espace à trois dimensions est fondamentalement différent du cas à deux dimensions. Les différents résultats obtenus lors de nos simulations seront ensuite exposés. Enfin, dans un dernier temps, nous nous intéresserons plus précisément à l'étude de la relaxation à basse température et donnerons à cette occasion une interprétation permettant d'expliquer les différents résultats obtenus dans ce régime.

4.1 Transition rugueuse

L'examen de la morphologie d'une surface au cours de son refroidissement, à partir de sa température de fusion, montre habituellement une surface très rugueuse à une température proche de la température de fusion; la rugosité diminue ensuite avec la température, et finalement la surface devient complètement facettée à basse température. La surface subit alors ce que l'on nomme la *transition rugueuse*.

Qualitativement, cette transition peut être comprise de la manière suivante [19]. Créer une marche coûte une certaine énergie w par une unité de longueur de cette marche, mais il existe alors un gain entropique s par unité de longueur, si bien que le coût en énergie libre par unité de longueur de la marche est w - Ts. Ainsi, si la température est suffisamment grande, le gain entropique est supérieur à la perte énergétique, et la création de marches est favorisée, la transition entre les deux régimes s'effectuant à une température que l'on nomme température de transition rugueuse. Les caractéristiques importantes de cette transition sont les suivantes. Au dessus de la température de transition rugueuse, la tension de marche (ou de ligne) s'annule et la fonction de corrélation des hauteurs de la surface $f(\vec{r}) = \langle z(\vec{R} + \vec{r}) - z(\vec{R}) \rangle$ diverge lorsque $\|\vec{r}\| \to \infty$: c'est généralement cette dernière définition qui est utilisée pour définir la transition rugueuse.

La température de transition rugueuse d'une surface dans un espace à deux

dimensions est nulle¹, alors qu'elle est finie à trois dimensions. Ainsi, le comportement de la cinétique de relaxation de cristallites tridimensionnelles sera certainement affecté au passage de la température de transition rugueuse. Un lecteur intéressé par une étude plus détaillée sur le sujet pourra se reporter par exemple aux ouvrages de Pimpinelli et Villain [19] et de Zangwill [72], aux articles de Politi [49], de Lapujoulade [54], de Balibar et Castaing [73], de Van Beijeren et Nolden [74], de Weeks [75] et de Nozières [4, 76, 77].

Après avoir donné ces quelques précisions concernant la transition rugueuse, nous allons maintenant exposer les différents résultats obtenus lors de nos simulations.

4.2 Résultats des simulations

Comme dans le cas de l'étude à deux dimensions, nous allons tout d'abord donner les résultats des simulations sans vraiment les interpréter. La prochaine partie sera réservée pour une étude plus précise des processus de relaxation. Dans un premier temps, nous étudierons la morphologie des cristallites, puis le comportement du rapport d'aspect en fonction du temps pour différentes températures. Enfin, nous examinerons la dépendance du temps de relaxation en fonction de la température, puis en fonction de la taille des cristallites.

4.2.1 Morphologies des cristallites

Les figures 4.I et 4.II montrent l'évolution de la morphologie de cristallites de 675 particules et de 1728 particules à des températures respectives de 700 K et 300 K². A haute température, malgré la présence de quelques facettes, la surface de la cristallite laisse apparaître une rugosité importante entre ces facettes. A basse température au contraire, les cristallites apparaissent complètement facettées et aucune zone rugueuse n'est présente à la surface.

4.2.2 Variation du rapport d'aspect et de l'énergie en fonction du temps

La figure 4.IIIa) présente la variation du rapport d'aspect des cristallites à différentes températures en fonction du temps. Comme à deux dimensions, un régime haute température où la relaxation se fait de manière continue et régulière est observé. A basse température, le lecteur pourra deviner la présence de paliers

^{1.} Il n'y a pas de transition rugueuse à deux dimensions, une surface *infinie* est toujours rugueuse. Par contre, comme nous l'avons vu sur les îlots bidimensionnels, une température de transition rugueuse effective peut être définie dans le cas de surfaces de taille finie.

^{2.} les couleurs de chaque particule sont données en fonction de leur nombre de voisins: par exemple, les particules vertes ont 9 voisins.



FIG. 4.I – Evolution de la morphologie d'une cristallite contenant 675 particules à une température de 700 K



FIG. 4.II – Evolution de la morphologie d'une cristallite contenant 1728 particules à une température de 300 K



FIG. 4.III – a) Rapport d'aspect des cristallites en fonction du logarithme du temps pour différentes températures. b) Energie totale (en eV) d'une cristallite contenant 1728 particules à 700 K et 350 K. Le temps a été normalisé par le temps de relaxation total de chaque cristallite afin de pouvoir comparer les différentes courbes.

d'autant plus visibles que la cristallite est proche de sa forme d'équilibre. La figure 4.IIIb) présente l'énergie totale d'une cristallite contenant 1728 particules à 700K et à 350 K. A basse température, les paliers sont bien visibles. La cristallite reste donc bloquée pendant des temps très importants dans certaines configurations. Nous avons vérifié que ces configurations correspondaient à des formes complètement facettées (analogues à celles de la figure 4.II). L'étape limitante de la relaxation à basse température est donc le passage d'une forme complètement facettée à la suivante. L'étude approfondie de cette étape fera l'objet de la prochaine partie (Sect. 4.3).

4.2.3 Temps de relaxation en fonction de la température

La figure 4.IVa) présente la dépendance du logarithme du temps de relaxation en fonction de $1/k_bT$ où k_b est la constante de Boltzmann et T la température. Le temps de relaxation est une fonction décroissante de la température. La figure 4.IV b) montre la variation de l'énergie d'activation du temps de relaxation en fonction de la température. Cette fonction est elle aussi décroissante avec la température. L'énergie d'activation à une température fixée semble augmenter avec la taille des cristallites³.

^{3.} Cette affirmation est à prendre avec précaution vu le peu de données dont nous disposons.



FIG. 4.IV – a) Temps de relaxation (en seconde) en fonction de $1/k_bT$ (en eV^{-1}) pour des cristallites de taille différente. b) Énergie d'activation en eV (pente des courbes de la figure a)) en fonction de la température en Kelvin.



FIG. 4.V - a) Temps de relaxation (en seconde) en fonction du nombre de particules des cristallites pour différentes températures en diagramme Log-Log. La valeur entre parenthèses est la pente moyenne des régressions linéaires effectuées sur chaque courbe.

4.2.4 Temps de relaxation en fonction de la taille

La figure 4.V fournit en diagramme Log-Log la dépendance du temps de relaxation en fonction de la taille des cristallites pour différentes températures. Nous observons que ce temps augmente avec le nombre de particules. D'autre part, nous avons noté entre parenthèses pour chaque température la pente moyenne de chaque courbe. La prédiction de Mullins est encore une fois vérifiée à haute température (exposant $1.3 \approx 4/3$ à 800K). Contrairement aux observations effectuées en 2 dimensions, la pente des courbes augmente lorsque la température diminue. Cette pente vaut 1.3 à 800K et augmente jusqu'à 5.4 à 400K. Cette augmentation continue de l'exposant et ces valeurs très importantes à basse température peuvent nous laisser penser que la loi du temps de relaxation en fonction du nombre de particules dans les cristallites n'est peut-être pas simplement une loi de puissance mais qu'il faut peut-être y inclure une loi exponentielle: $t_{relaxation} \propto N^{\beta} \exp(f(N,T))$ où f(N,T) est une fonction du nombre de particules dans les cristallites et de la température. Nous tenterons de démontrer par la suite (Sect. 4.3) que le comportement de ces courbes à basse température est effectivement exponentiel.

Nous allons dans la prochaine partie nous consacrer à l'étude de la relaxation à basse température puisque celle-ci ne peut être expliquée par la loi de Mullins.

4.3 Nucléation

La partie précédente nous a permis de distinguer deux régimes de relaxation, un régime haute température et un régime basse température. Dans le régime haute température, la rugosité très forte de la surface des cristallites fait de la diffusion atomique de surface un processus de transport efficace. Au contraire, à basse température et de manière analogue au cas bidimensionnel, la présence de larges facettes limite l'efficacité de la diffusion de surface et l'analyse des résultats obtenus nous a permis d'émettre une hypothèse quant au nouveau processus limitant de la relaxation : cette étape correspond au passage d'une forme complètement facettée à la suivante. Nous allons dans cette partie étudier de manière approfondie ce processus. Nous verrons, tout d'abord, que cette étape s'effectue par la nucléation d'un germe (à deux dimensions) sur une facette, et que celui-ci croît jusqu'à remplir complètement la facette. La méthode appelée "échantillonnage en parapluie"⁴ sera brièvement décrite : elle nous a permis de mesurer la barrière d'énergie libre nécessaire à la nucléation du germe. Nous comparerons ensuite les différentes barrières en fonction de la taille des cristallites. Puis, un modèle physique permettant de comprendre nos résultats sera explicité. Pour finir, nous reviendrons sur la notion de transition rugueuse avec les nouvelles données acquises.

^{4.} On la désigne généralement par le terme anglais: Umbrella sampling.



FIG. 4.VI – Cristallite contenant 2500 particules à une température de 350 K lors de la création d'un germe.

4.3.1 Morphologies et énergies lors de l'étape limitante

La figure 4.VI décrit la morphologie d'une cristallite contenant 2500 particules à 300 K lors de l'étape limitante mise en évidence Sect. 4.2.2. Le lecteur pourra observer la présence d'un germe de nucléation sur la facette. Nous avons pris soin de colorier les particules des pointes de la cristallite de couleurs différentes afin de mettre en évidence l'origine des particules présentes dans le germe. La figure 4.VI montre que les particules présentes dans le germe proviennent majoritairement des pointes : les pointes servent de réservoir de particules. Le germe de la figure 4.VI va croître jusqu'à remplir complètement la facette amenant ainsi la cristallite dans une forme plus proche de son état d'équilibre.

D'autre part, l'observation de la coupe transversale de la cristallite permet de décrire exactement les étapes qui suivent directement la nucléation. La figure 4.VII présente schématiquement la coupe transversale observée lors de la nucléation d'un germe: la cristallite peut être décrite par la donnée des valeurs de L et S. La nucléation se fait sur une facette (111) (facette de taille L ou S). Une fois que la facette est pleine, une facette (100) de taille 3 est apparue. Les facettes (100) sont peu favorables énergétiquement, et très rapidement une nouvelle nucléation sur cette facette s'effectue. La cristallite se retrouve alors dans une forme analogue à celle de départ où $L \to L + 1$ et $S \to S$.

La croissance du germe semble analogue à la croissance d'un germe de liquide dans un gaz sursaturé [78]. C'est pourquoi nous avons examiné l'évolution de l'énergie totale de la cristallite en fonction du temps avec l'espoir de voir une barrière d'énergie lors de la création de ce germe. La figure 4.VIIIa) présente la variation de l'énergie totale d'une cristallite de 2500 particules à 350 K au cours de la relaxation : les paliers mentionnés au paragraphe 4.2.2 sont ici bien visibles. La figure 4.VIIIb) présente un détail de la courbe précédente au moment de la



FIG. 4.VII – Coupe transversale du cristal permettant de voir l'évolution de la largeur de chaque facette lors de la nucléation d'un germe sur une facette.



FIG. 4.VIII – a) Variation de l'énergie totale (en eV) en fonction du temps (en seconde) d'une cristallite de 2500 particules à 350 K. b) Détail de la courbe a) (grossissement de la zone encadrée) précisant la variation d'énergie totale lors de la nucléation d'un germe sur une facette. La flèche montre la présence d'une barrière d'énergie lors de la formation du germe.

création d'un germe. Une barrière d'activation est effectivement présente, mais malheureusement, pour pouvoir évaluer de façon précise et comparer les barrières d'énergie, il nous faut connaître la variation d'énergie *libre* et non la variation d'énergie interne. Et effectivement, la mesure de la barrière obtenue à partir de l'énergie totale de la cristallite n'est pas une quantité reproductible : nous avons parfois observé des transitions avec une barrière d'énergie pratiquement nulle. Pour évaluer l'énergie libre au cours de cette transition, nous avons utilisé la technique de l'échantillonnage en parapluie.

4.3.2 Echantillonnage en parapluie : principe et application

Nous allons exposer ici la méthode de l'échantillonnage en parapluie appliquée à notre cas. Le lecteur pourra se reporter à l'ouvrage de Chandler [79] pour une description plus précise et plus générale. Cette méthode permet de déterminer numériquement l'énergie libre d'un système en des points de l'espace des phases qui peuvent être énergétiquement défavorables. C'est tout à fait notre cas, puisque le nucléation d'un germe est un événement rare et rapide. Pour forcer le système à visiter cette partie de l'espace des phases, un potentiel attractif est ajouté à l'hamiltonien du système : nous laissons évoluer le système avec ce nouvel hamiltonien au cours d'une simulation Monte Carlo (de type Métropolis). Dans notre cas précis, nous ajoutons un potentiel harmonique dépendant du nombre q de particules contenues dans le germe et centré sur un germe de taille q_0 : $W(q, q_0) = 1/2\kappa (q-q_0)^2$. Ainsi, nous allons forcer le système à visiter l'espace des phases tout en gardant une valeur du nombre de particules dans le germe autour de la valeur q_0 . Le choix de la forme du potentiel n'est pas déterminant (pourvu que ce soit un potentiel de confinement) bien que certains potentiels donnent de meilleurs résultats que d'autres. Par contre, le choix de la force du potentiel (ici la valeur de κ) est crucial: ces deux points sont très largement discutés dans la référence [79]⁵.

Nous allons maintenant établir les équations permettant de calculer l'énergie libre de notre système non perturbé. Nous désirons obtenir l'énergie libre de notre système pour un q_{calcul} donné:

$$F(q_{calcul}) = -k_b T \ln \left(Z_H(q_{calcul}) \right) \tag{4.1}$$

 $Z_H(q_{calcul})$ est la fonction de partition du système non perturbé réduite au sousespace des phases $q = q_{calcul}$.

Nous calculons la valeur moyenne $\langle \delta_{q_0}(q-q_{calcul}) \rangle$ de la fonction $\delta(q-q_{calcul})$ où δ désigne la fonction de Dirac pour l'hamiltonien $H + W(q, q_0)$ du système

^{5.} Nous avons fixé la valeur de κ à partir de l'ordre de grandeur des barrières d'énergie que nous avons observées au paragraphe 4.3.1

perturbé:

$$<\delta_{q_0}(q - q_{calcul}) > = \frac{\int_{tout} \delta(q - q_{calcul}) \exp[-(H + W(q, q_0))/kT]}{Z_{perturb}(q_0)}$$
$$= \exp(-W(q_{calcul}, q_0)/kT) \frac{\int_{q=q_{calcul}} \exp(-H/kT)}{Z_{perturb}(q_0)}$$
$$= \exp(-W(q_{calcul}, q_0)/kT) \frac{Z_H(q_{calcul})}{Z_{perturb}(q_0)}$$
(4.2)

Où \int_{tout} et $\int_{q=q_{calcul}}$ désigne respectivement une intégration sur tout l'espace des phases et sur le sous-espace des phases $q = q_{calcul}$. Il vient donc de l'équation 4.2:

$$Z_H(q_{calcul}) = \langle \delta_{q_0}(q - q_{calcul}) \rangle Z_{perturb}(q_0) \exp[W(q_{calcul}, q_0)/kT]$$
(4.3)

Il nous suffit alors de prendre le logarithme de cette expression pour obtenir l'énergie libre de notre système non perturbé pour un q_{calcul} donné:

$$F(q_{calcul}) = -k_b T \ln [Z_H(q_{calcul})]$$

$$= -k_b T \ln [< \delta_{q_0}(q - q_{calcul}) > \exp(W(q_{calcul}, q_0)/kT)]$$

$$-k_b T \ln (Z_{perturb}(q_0))$$

$$(4.5)$$

L'algorithme Monte Carlo nous permet de calculer la valeur de $\langle \delta_{q_0}(q-q_{calcul}) \rangle$, et nous connaissons la valeur de $\exp(W(q_{calcul},q_0)/kT)$ pour un q_{calcul} donné, puisque nous avons choisi le potentiel W ainsi que la valeur de q_0 . L'équation 4.5 nous permet donc de calculer la valeur de l'énergie libre de notre système $F(q_{calcul})$ à une constante additive $k_bT \ln(Z_{perturb}(q_0))$ près. Pour un q_0 donné, les valeurs de q_{calcul} sont concentrées autour du point q_0 (puisque le potentiel additionnel confine le système dans ces états). Pour obtenir la courbe totale de l'énergie libre en fonction de q, nous calculons plusieurs courbes pour différentes valeurs de q_0 puis nous translatons verticalement ces courbes : c'est la continuité de l'énergie libre en fonction de q qui doit nous guider pour recoller les morceaux correctement. Nous obtenons ainsi l'énergie libre en fonction de q à une valeur additive près. La figure 4.IX présente un exemple de courbes obtenues avant le recollement par continuité et l'élimination des points non significatifs à chacune des extrémités de ces courbes.

4.3.3 Comment comparer les courbes obtenues?

L'échantillonnage en parapluie nous a permis de déterminer les variations de l'énergie libre en fonction du nombre de particules dans le germe à une constante additive près. D'autre part, les valeurs obtenues pour des q faibles (typiquement $q \leq 2$ à 400K) ne sont pas très physiques puisque le système a tendance à créer



FIG. 4.IX – Energie libre (en eV) à une constante additive près d'une cristallite en fonction du nombre de particules q dans le germe. Chacune des courbes correspond à une valeur de q_0 du potentiel perturbatif $W(q, q_0)$.

de manière naturelle des monomères à sa surface, et qui ne sont pas des germes. Les mesures effectuées pour q faible ne doivent donc pas rendre compte de la nucléation. Ainsi, pour comparer les différentes courbes obtenues à partir des cristallites, la technique qui consiste à faire coïncider les courbes en q = 0 n'est pas applicable. Nous avons donc dû recourir à une autre méthode.

Par analogie avec la création d'un germe de liquide dans un gaz sursaturé [78], la variation d'énergie libre au cours de la création du germe de nucléation peut être interprétée par deux termes : un premier terme est relatif à la création du périmètre d'un germe circulaire de rayon r : $\Delta F_{perimetre} = 2\pi r \gamma_{ligne} = 2\gamma_{ligne} \sqrt{\pi q}$, et le deuxième terme représente le gain d'énergie à faire passer des particules de la pointe de la cristallite dans le germe $\Delta F_{volume} = -\pi r^2 \Delta \mu = -q \Delta \mu$. Nous avons utilisé l'égalité $q = \pi r^2$, γ_{ligne} est la tension de ligne du germe et $\Delta \mu$ la différence de potentiel chimique d'une particule venant d'une pointe sur la facette. L'énergie libre de création du germe s'écrit donc :

$$\Delta F(q) = 2\gamma_{ligne}\sqrt{\pi q} - q\Delta\mu \tag{4.6}$$

Nous avons tenté d'ajuster cette équation sur les courbes obtenues par la technique de l'échantillonnage en parapluie. Les régressions ainsi effectuées sont en très bon accord avec les courbes obtenues par la technique de l'échantillonnage en parapluie. Nous avons ensuite translaté les courbes de telle manière que les extrapolations des régressions en q = 0 passent toutes par le point $q = 0, \Delta F = 0$.





FIG. 4.X - Energie libre (en eV) des cristallites lors de la formation d'un germe de nucléation en fonction du nombre q de particules dans le germe. Ces courbes sont obtenues pour une température de 400 K avec des cristallites qui ont approximativement le même rapport d'aspect. Pour chaque courbe, la légende indique le nombre de particules dans la cristallite et entre parenthèse le rapport d'aspect de celle-ci. Les courbes pleines sont les régressions effectuées à partir de l'équation 4.6.

La figure 4.X présente l'énergie libre des cristallites lors de la création du germe de nucléation en fonction du nombre de particules dans le germe. Plusieurs courbes ont été tracées pour des tailles de cristallites différentes à une température de 400K. Ces cristallites ont été choisies avec un rapport d'aspect d'environ 4.

La figure 4.X permet de vérifier tout d'abord que les régressions effectuées à partir de l'équation 4.6 sont en très bon accord avec les courbes obtenues. D'autre part, la barrière d'activation augmente clairement avec le nombre de particules dans les cristallites et les valeurs obtenues (entre 0.5 eV et 1 eV) sont en relativement bon accord avec les valeurs de l'énergie d'activation du temps de relaxation, préalablement tracées fig. 4.IV b). Enfin, les régressions effectuées nous permettent d'obtenir la valeur de la tension de ligne γ_{ligne} à une température donnée. Nous avons obtenu à partir des courbes de la figure 4.X : $\gamma_{ligne} = 0.13 \pm$ 0.01 eV/pas du réseau. Cette valeur est bien du même ordre de grandeur que l'énergie de liaison entre particules : E = 0.1 eV. D'autre part, ces régressions nous permettent aussi de déterminer la valeur de $\Delta \mu$. Le tableau 4.1 résume les différentes valeurs des tensions de ligne, des différences de potentiel chimique et des barrières d'énergie libre mesurées à partir des régressions effectuées sur les

Température	taille de l'îlot	γ_{ligne}	$\Delta \mu$	ΔG^*
400 <i>K</i>	1728	0.126	0.097	0.51
	3200	0.11	0.073	0.52
	5688	0.12	0.0694	0.67
	8624	0.14	0.0710	0.87
	13632	0.146	0.066	1.03

TAB. 4.1 – Tableau donnant les différentes valeurs recueillies à partir des régressions effectuées sur les courbes de la figure 4.X. ΔG^* est la hauteur de la barrière d'énergie libre.

courbes de la figure 4.X.

4.3.5 Interprétation

Le tableau 4.1 montre clairement que la taille de la barrière d'énergie libre pour nucléer un germe dépend de la taille de la cristallite considérée. Pour comprendre la dépendance en taille de cette barrière, l'extrémité de la cristallite peut en première approximation être traitée de manière continue. Le potentiel chimique des particules de la pointe est alors donné par la formule de Herring (Eq. 2.1). La courbure est calculée en assimilant la pointe à une moitié d'ellipsoïde. En supposant le potentiel chimique des particules nul sur la facette (la courbure est nulle sur la facette), nous établissons la variation de potentiel chimique des particules allant de la pointe vers la facette :

$$\Delta \mu = \gamma_{surface} \kappa \tag{4.7}$$

Où $\gamma_{surface}$ est la tension de surface moyenne de l'extrémité de la cristallite et κ sa courbure. Finalement, la valeur de la barrière d'énergie ΔF^* est obtenue pour le maximum de l'énergie libre donnée par l'équation 4.6 :

$$\Delta F^* = \frac{\pi \gamma_{ligne}^2}{\Delta \mu} = \frac{\pi \gamma_{ligne}^2}{\gamma_{surface}} \frac{1}{\kappa}$$
(4.8)

Pour une valeur
$$q * = \frac{\gamma_{ligne}^2 \pi}{\Delta \mu^2} = \frac{\gamma_{ligne}^2 \pi}{\gamma_{surface}^2} \frac{1}{\kappa^2}$$
 (4.9)

A rapport d'aspect donné, la courbure de la pointe est proportionnelle à la racine cubique du nombre de particules dans la cristallite, et ainsi, la barrière d'énergie est proportionnelle à la taille caractéristique de la cristallite. La figure 4.XI montre que les équations 4.7 et 4.8 sont en bon accord avec nos simulations et permettent d'obtenir des valeurs cohérentes de la tension de surface, c'est-à-dire du



FIG. 4.XI – Dépendance de la barrière de nucléation en eV (mesurée par le maximum des courbes de la figure 4.X) en fonction de la courbure de la pointe de la cristallite (donné en (pas du réseau)⁻¹). Dans l'encart, nous avons tracé la dépendance de $\Delta\mu$ (déterminée à partir de régressions) en fonction de la courbure κ .

même ordre de grandeur que l'énergie de liaison E = 0.1 eV: $\gamma_{surface} = 0.18 \pm 0.01 eV/(\text{pas} du réseau)^2$ à 400K. Les valeurs de $\Delta \mu$ et $\Delta F *$ ont été obtenues à partir des courbes et des régressions de la figure 4.X. Le modèle présenté ci-dessus permet de rendre compte de nos résultats. Néanmoins, il n'est pas complètement satisfaisant : la pointe des cristallites étant complètement facettée à basse température, l'approximation de pointe continue n'est pas applicable. Cependant, il est vrai que cette courbure moyenne donne une estimation grossière de la densité de crans et de marches sur la pointe, et donc de la densité de particules mobiles qui peuvent contribuer au transfert de masse.

Nos mesures de la barrière d'énergie libre ne sont pas suffisamment précises pour pouvoir espérer, avec ces résultats, établir une théorie plus adéquate. La théorie présentée ici permet de comprendre et de rendre compte correctement des résultats, même si la description en terme de potentiel chimique dépendant de la courbure reste semi-quantitative. Pour finir, nous mentionnerons les travaux théoriques de Mullins et Rohrer [80] effectués à la même époque que nos travaux et qui présentent un développement macroscopique analogue à notre approche.

4.3.6 Conséquence pour le temps de relaxation

La dépendance en taille de la barrière d'énergie libre implique que la durée moyenne de l'étape limitante varie de manière exponentielle avec la taille des cristallites. La somme de ces durées donne le temps de relaxation. Cette somme d'exponentielles est dominée par son dernier terme, c'est-à-dire celui pour lequel la cristallite est pratiquement à l'équilibre.

$$t_{relaxation} = \sum_{L=L_0}^{N^{1/3}} g(L) \exp(\zeta L/k_B T) \propto \exp(\zeta N^{1/3}/k_B T)$$
(4.10)

Où ζ est un coefficient qui sera précisé ci-dessous, et g(L) une fonction inconnue de L, plus faible qu'une exponentielle. Par conséquent, le temps de relaxation total varie lui aussi exponentiellement avec la taille des cristallites. Cette conclusion valide donc les suppositions effectuées à l'analyse des figures 4.IV et 4.V. Le temps de relaxation s'écrit donc à basse température :

$$t_{relaxation} = f(N) \exp\left(\frac{\pi \gamma_{ligne}^2}{\gamma_{surface}} \alpha N^{1/3} / k_B T\right)$$
(4.11)

Où α est un coefficient géométrique. Nous nous attendons à ce que la fonction f(N) soit donnée par la loi de Mullins: $f(N) \propto N^2$, mais malheureusement, nous ne pouvons le démontrer. En effet, comme nous le verrons Sect. 4.3.7 la tension de ligne dépend de la température. D'autre part, les figures 4.IV et 4.V ne comportent pas suffisamment de points pour que nous puissions tirer une conclusion certaine quant au comportement linéaire des courbes $\ln(t_{relaxation}/N^2)$ en fonction de $N^{1/3}$.

L'équation 4.11 constitue le résultat principal de ce travail sur les cristallites tridimensionnelles.

4.3.7 Tension de ligne en fonction de la température : retour sur la transition rugueuse

Les régressions effectuées sur la barrière d'énergie libre Sect. 4.3.4 lors de la nucléation des germes nous ont permis de mesurer la valeur de la tension de ligne pour une température donnée. Nous avons effectué des mesures à différentes températures. Les théories [54, 76, 77] de la transition rugueuse prévoient que cette quantité doit s'annuler à la transition rugueuse. La figure 4.XII présente les différentes valeurs obtenues de la tension de ligne en fonction de la température. La tension de ligne décroît effectivement avec la température comme prévu par la théorie. Une estimation grossière de la température de la transition rugueuse à partir de la courbe 4.XII donne une valeur autour de 1600K. Cette valeur est en bon accord avec les prédictions effectuées sur des modèles de type SOS⁶ [54, 81, 82, 83, 84] pour lesquels $k_b T_r/E \approx 1.4$ où T_r est la température de transition rugueuse. En effet, en prenant E = 0.1 eV, ces modèles prédisent : $T_r = 1624K$ ce qui est bien du même ordre de grandeur que la température estimée d'après la figure 4.XII.

^{6.} Les modèles de type Solid-On-Solid sont très proches du modèle que nous utilisons



FIG. 4.XII – Valeur de la tension de ligne (en $eV/(pas \ du \ réseau))$ mesurée à différentes températures et pour différentes cristallites.

Malheureusement, nous n'avons pu obtenir des valeurs de la tensions de ligne pour des valeurs élevées de la température (T > 1200K). Plusieurs explications peuvent être avancées. Tout d'abord, lorsque la température croît, le nombre d'états visités dans la simulation Monte Carlo par la technique de l'échantillonnage en parapluie doit être considérablement augmenté pour obtenir des valeurs moyennes de la fonction $\delta(q - q_{calcul})$ correctes : en effet, la probabilité de visiter un état donné augmentant avec la température, le nombre d'états qu'il faut visiter pour obtenir une valeur moyenne avec une précision acceptable augmente considérablement. Les simulations demandent donc un temps de calcul accru.

D'autre part, plus la valeur de la tension de ligne est faible, plus la gamme des q faibles pour lesquels la mesure de l'énergie libre n'est pas significative de la nucléation, est grande. En effet, le système peut créer des petites îles 2D de plus en plus grandes sans augmenter son énergie libre: l'augmentation de l'énergie interne est compensée par l'augmentation de l'entropie du système. Il faut donc utiliser des germes ayant une taille critique importante ce qui nous contraint à choisir des systèmes ayant un $\Delta \mu$ faible. Nous devons alors explorer une très large gamme de valeur de q, ce qui augmente le temps de calcul.

La taille des facettes diminue lorsque la température augmente jusqu'à s'annuler à la température de transition rugueuse et il faut donc prendre des cristallites de plus en plus gros pour que le germe n'ait pas d'interaction avec les bords de la facette. A la température de transition rugueuse, la taille des facettes est nulle, et nous ne pouvons donc plus utiliser notre technique de mesure de la tension de ligne.

Enfin d'un point de vue un peu plus technique, le potentiel rajouté à l'hamiltonien de départ intervient uniquement sur la création d'un germe sur une facette donnée. La nucléation de germes sur d'autres facettes n'est pas interdite. Ainsi, si le cristallite choisi est trop loin de sa forme d'équilibre, une nucléation risque de se produire sur une autre facette, et notre mesure de l'énergie libre sera alors erronée. Ce comportement arrivera d'autant plus que la température est élevée. Pour résoudre ce problème, nous avons tenté d'utiliser des cristallites pratiquement dans leur forme d'équilibre; malheureusement, ceci entraîne une valeur de $\Delta \mu$ très faible, ce qui repousse le maximum de l'énergie libre en fonction de qpour des q élevés. Il faut alors parcourir un spectre des q beaucoup plus important pour obtenir un résultat : le temps de calcul en est augmenté.

Nous n'avons donc pas pu mesurer la valeur de la tension de ligne pour des températures très proches de la transition rugueuse. Néanmoins, pour résumer, la tension de ligne décroît effectivement avec la température et une estimation grossière de la température de transition rugueuse est en bon accord avec les théories existantes sur des modèles analogues.

4.3.8 Limite de validité des simulations

A ce stade, il est important de rappeler que nous faisons une approximation importante lors de nos simulations Monte Carlo (voir Sect. 2.2.3): les particules autorisées à bouger sont les particules ayant moins de 6 voisins. Cette approximation est effectuée dans le but d'accélérer les simulations et nous l'avions justifiée par le fait que nous nous intéressions au régime basse température.

Mais lors de nos calculs de tension de ligne par la méthode de l'échantillonnage en parapluie, nous avons effectué des mesures à haute température où l'hypothèse citée ne doit plus être vérifiée. Nous avons donc effectué des mesures de tension de ligne pour différentes cristallites et à différentes températures en comparant les résultats obtenus lorsque seulement les particules ayant moins de 6 voisins peuvent bouger et lorsque toutes les particules peuvent bouger. Le tableau 4.2 présente les résultats obtenus. Nous pouvons observer que les valeurs des différentes tensions de ligne sont pratiquement les mêmes à basse température, mais qu'elles différent à plus haute température. Qualitativement, nous nous attendons à ce que la tension de ligne soit inférieure dans le cas où l'on tient compte du mouvement de toutes les particules (11 voisins), puisqu'alors, la contribution entropique sera plus importante (le nombre de micro-états accessibles dans l'espace des phases est plus grand). Nous observons effectivement que, pour le peu de données dont nous disposons, la tension de ligne mesurée avec 11 voisins est inférieure (ou égale) à celle mesurée avec 6 voisins.

Nous retiendrons de cette observation que les valeurs des tensions de ligne mesurées sont propres à notre modèle. Mais par contre, quelque soit le modèle, le comportement qualitatif de la tension de ligne en fonction de la température doit rester le même.

Température	Volume de la cristallite	γ_{ligne}	$\Delta \mu$
600 <i>K</i>	12141 (6 voisins)	0.08	0.027
	12141(11 voisins)	0.08	0.03
800 <i>K</i>	12141 (6 voisins)	0.073	0.022
	12141(11 voisins)	0.06	0.024
1000K	12141 (6 voisins)	0.063	0.017
	12141(11 voisins)	0.04	0.019

TAB. 4.2 – Tableau donnant les différentes valeurs de la tension de ligne suivant si toutes les particules peuvent bouger (11 voisins) ou si seules les particules avec moins de 6 voisins sont autorisées à bouger.

4.4 Conclusion

L'étude effectuée à trois dimensions nous a permis de mettre en évidence deux régimes haute et basse températures. Le régime haute température correspond aux prédictions de Mullins [27, 28, 29, 31]. Nos travaux ont donc essentiellement porté sur la caractérisation du régime basse température. Dans ce régime, l'étape limitante de la relaxation des cristallites a été mise en évidence : celle-ci consiste en la nucléation d'un germe de taille critique sur une facette. La mise en oeuvre de la technique de l'échantillonnage en parapluie nous a permis de mesurer l'énergie d'activation du processus limitant et de montrer que celle-ci dépendait de la taille des cristallites. La loi d'échelle du temps de relaxation en fonction de la taille des cristallites comporte donc une variation exponentielle en fonction de la taille des cristallites obtenus par la méthode de l'échantillonnage en parapluie. Enfin, ce travail nous a conduit à la mesure de la tension de ligne, et a permis d'estimer la température de la transition rugueuse de notre modèle.

Cet ensemble de résultats permet donc une compréhension globale du processus de relaxation de forme des nanocristaux.

4.5 Comparaison 2D-3D

Nous allons consacrer cette partie à la comparaison de la relaxation de forme de cristaux à deux dimensions et à trois dimensions. En effet, il peut apparaître surprenant, lorsque la température diminue, que la pente du temps de relaxation en fonction de la taille des cristallites (en diagramme Log-log) diminue en deux dimensions alors qu'elle augmente en trois dimensions. Les deux comportements sont qualitativement différents alors que l'étape limitante de la relaxation est
dans les deux cas la nucléation d'un germe sur un rang à deux dimensions et sur une facette à trois dimensions.

Pour expliquer cette différence, il faut noter qu'à deux dimensions, l'énergie d'activation pour la création d'un germe est une constante indépendante de la taille des îlots : 4*E*. Un germe se stabilise lorsqu'un rang complet d'une petite facette a disparu. En trois dimensions, par contre, l'énergie d'activation dépend de la taille des cristallites. La création d'un germe se produit par transfert des particules des pointes des cristallites vers une facette. Ce transfert s'accompagne d'un gain d'énergie volumique dépendant à la fois de la *taille de la cristallite*⁷ et de la *taille du germe*, et d'une perte d'énergie due à la création du périmètre du germe dépendant de la *taille du germe*. En sommant ces deux termes, une barrière d'énergie proportionnelle à la taille de la cristallite apparaît. La dépendance exponentielle du temps de relaxation en fonction de la taille des cristallites est une conséquence directe de cette dépendance de la barrière d'énergie. La loi donnant le temps de relaxation à basse température est donnée par la relation 4.11 :

$$t_{relaxation} = f(N) \exp\left(\frac{\pi \gamma_{ligne}^2}{\gamma_{surface}} \alpha N^{1/3} / k_B T\right)$$
(4.12)

Quelque soit l'exposant de N dans la fonction ⁸ f(N), la dépendance exponentielle restera la plus forte, et c'est pour cette raison que la pente du temps de relaxation en fonction de la taille des cristallites augmente lorsque la température diminue à trois dimensions.

Pour comprendre simplement pourquoi l'exposant de N diminue à basse température dans le cas bidimensionnel, nous remarquons (après calcul) que le temps moyen pour créer un germe de 2 particules sur une facette ne dépend pas de la taille de cette facette, il est donné par τ_3^2/τ_2 . Cette étape est la plus difficile de toute la chaîne mentionnée sur la figure 3.XIII : elle impose son énergie d'activation à la durée de l'étape limitante. Après la création de ce dimère, le système doit ensuite subir l-2 étapes pour arriver au germe critique (état absorbant). Nous obtenons ainsi la durée de l'étape limitante : $\tau_{limitante} = \frac{\tau_3^2}{\tau_2}(l-2)$. La création du germe critique devra se répéter de l'ordre de L-l fois pour que le système atteigne son état d'équilibre. Ainsi, nous retrouvons bien que le temps de relaxation varie comme le nombre de particules de la cristallite.

Enfin, nous pouvons comprendre simplement pourquoi le temps de relaxation varie comme le nombre de particules de la cristallite à la puissance 2 à haute température. Raisonnons dans le cas des cristaux bidimensionnels. Microscopiquement, une particule donnée de la surface du cristallite se déplace de manière aléatoire. Par endroit seulement, les particules se retrouvent piégées dans cer-

^{7.} A cause de la dépendance de la différence de potentiel chimique en fonction de la taille de la cristallite

^{8.} Comme annoncée Sect. 4.3.6, f(N) est certainement une loi de puissance en fonction de N. Mais c'est, dans tous les cas, une fonction plus faible qu'une exponentielle.

taines positions ce qui stoppe leur diffusion : quand elle se trouve dans un position avec 4 voisins ou plus. En faisant un analyse simpliste, le temps que met une particule pour parcourir une distance de l'ordre de la taille L de la cristallite est L^2/D . La vitesse normale de croissance de la surface à l'endroit où est stoppée la particule est donc typiquement:

$$v = 1/L \ D/L^2 \tag{4.13}$$

Le facteur 1/L vient du fait qu'une seule particule est ajoutée pendant le temps L^2/D : si une particule est ajoutée sur une face plane de longueur L, la variation de hauteur est bien de l'ordre de 1/L. Une analyse de loi d'échelle de la formule 4.13 permet de retrouver que le temps de relaxation de la cristallite varie comme L^4 .

Les raisonnements précédents permettent de donner des explications physiques des comportements observés du temps de relaxation en fonction de la taille des cristallites. En particulier, la différence qualitative des deux comportements du temps de relaxation, en 2 et en 3 dimensions à basse température, est donc une conséquence de la barrière d'énergie lors de la création d'un germe, constante à deux dimensions, et dépendant de la taille des cristallites à trois dimensions.

Les travaux présentés dans ce chapitre ont fait l'objet de la publication suivante:

- N. Combe, P. Jensen, and A. Pimpinelli, Phys. Rev. Lett 85, 110 (2000).

Chapitre 5 Observations expérimentales

Dans ce chapitre, nous proposons de donner les résultats des expériences effectuées au Département de Physique des Matériaux par Laurent Bardotti, Michel Treilleux et moi-même dans le but de vérifier les prédictions des deux chapitres précédents. Au cours de ce chapitre, nous reviendrons sur les expériences permettant de mesurer le temps de relaxation de cristaux nanométriques. Nous avons en effet annoncé dans le premier chapitre section 2.1.2 que la mesure directe du temps de relaxation n'était pas envisageable avec les techniques actuelles. Néanmoins, nous verrons qu'il est tout à fait possible de tester expérimentalement la validité des hypothèses de Mullins en examinant non plus les lois d'échelle prédites, mais une partie seulement de la relaxation des cristaux.

La vérification des lois d'échelle par la mesure des temps de relaxation pour des cristaux de différentes tailles est en pratique impossible. En effet, il faudrait disposer de plusieurs échantillons comportant des cristallites de tailles différentes sur au moins 1 ou 2 ordres de grandeur (pour pouvoir établir une loi d'échelle) et suivre leurs évolutions au cours du temps. Or comme le temps de relaxation varie très rapidement avec la taille des cristallites, la mesure du temps de relaxation à la fois pour des petits et des gros cristallites à la même température est matériellement impossible (différence de plusieurs ordres de grandeur dans les échelles de temps).

Néanmoins, nous avons effectué des expériences dans le but de mettre en évidence la relaxation de cristallites, et nous verrons que les résultats de ces expériences rendent envisageable de confirmer ou d'infirmer certaines hypothèses effectuées par Mullins dans des cas bien particuliers.

5.1 Échantillons utilisés et techniques expérimentales

Les échantillons utilisés ont été préparés par Laurent Bardotti au Département de Physique de Matériaux de l'Université Claude Bernard de Lyon. Il s'agit d'un dépôt d'agrégats d'or sur un substrat de carbone HOPG. La distribution en taille des agrégats, le dispositif expérimental et le mode expérimental détaillé sont précisés dans la référence [85]. Il est important de noter que les échantillons ainsi obtenus n'avaient pas la morphologie habituelle. En effet, comme le montre la figure 5.I, les îlots formés ne sont pas dendritiques comme ils auraient dû l'être [85]. Cette morphologie particulière a été attribuée aux conditions de vide insuffisamment poussées lors de la préparation des échantillons [86]. Néanmoins, cette forme particulière du dépôt n'a pas affecté les expériences que nous désirions effectuer.

L'expérience consistait à suivre l'évolution de la morphologie des agrégats d'or par Microscopie Electronique en Transmission (TEM) lors d'un recuit de ces échantillons.

Les images en microscopie électronique par transmission ont été effectuées par le Professeur Michel Treilleux du Département de Physique de Matériaux de



FIG. 5.1 – Morphologies du film avant le recuit : celles-ci ne sont pas celles habituellement obtenues lors d'un dépôt d'or sur graphite. Echelle :a) 1cm \leftrightarrow 166.66 nm, b) 1cm \leftrightarrow 46.66 nm. Les conditions de dépôts utilisés lors de la préparation de l'échantillon sont : recuit du substrat avant dépôt pendant 3h à 350 °C sous un vide de 10⁻⁷ torr pour purifier le substrat, utilisations de la source laser continue pour la vaporisation de l'or, température de dépôt : 25 °C, épaisseur déposée : entre 15 nm et 23 nm, flux de dépôt : 0.005 nm.s⁻¹ à 0.0075 nm.s⁻¹, la taille moyenne des agrégats est d'environ 750 atomes par agrégats.

l'Université Claude Bernard et moi-même au Centre d'Etudes et de Caractérisations Microstructurales (CECM) à l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon.

Lors de ces expériences, nous avons chauffé l'échantillon jusqu'à une température d'environ 150 °C puis avons regardé à température constante l'évolution de la morphologie des cristallites. Le dispositif de chauffage était constitué d'une résistance parcourue par un courant collée au porte-échantillon.

5.2 Résultats des expériences

La figure 5. Il présente le détail de quelques agrégats lors d'un recuit à $T=165^{\circ}C$ environ¹.

Nous pouvons observer sur ces photographies la coalescence d'agrégats (en bas à droite et en haut à gauche de chaque image). Cette coalescence s'effectue en des temps relativement raisonnables pour l'expérimentateur puisque ces temps sont de l'ordre de l'heure. Néanmoins, nous observons qu'au bout de ce temps, les cristallites sont encore loin de leurs formes d'équilibre : elles demeurent encore légèrement allongées. La mesure directe du temps de relaxation en fonction de la taille n'est donc pas envisageable à cette température.

^{1.} La température a varié entre 163°C et 169°C au cours de l'expérience.

CHAPITRE 5. OBSERVATIONS EXPÉRIMENTALES



FIG. 5.II – Différentes morphologies obtenues pour quelques agrégats lors d'un recuit. La température est environ 165 °C. Les différentes photographie ont été effectuées aux temps (les temps sont données dans l'ordre pour les images de gauche à droite et de haut en bas): 0,635,1200,1810,2400,3020,3630,4820,6650,9020,13570. Tous ces temps sont donnés en seconde. Echelle : 1cm $\iff 9.22$ nm.



FIG. 5.III – Vue de profil schématique de deux sphères au cours de leur coalescence.

D'autre part, nous avons supposé que cette relaxation était principalement due à la diffusion de surface des atomes. Pour valider cette hypothèse, il faudrait être capable de vérifier la conservation du nombre d'atomes au cours de l'expérience. Malheureusement, la microscopie en transmission ne donne qu'une projection en 2 dimensions des cristallites tridimensionnelles déposées sur le substrat : le dénombrement du nombre d'atomes dans chaque cristallite est par conséquent impossible. Nous pouvons tout au plus estimer ce nombre en faisant l'approximation que les cristallites sont sphériques. Nous avons ainsi vérifié que le nombre d'atomes est environ conservé.

Dans les années 60, Nichols [32] a prédit à partir de l'équation de Mullins l'évolution au cours du temps du profil de deux sphères de même taille lors de leur coalescence, et en particulier, il a donné l'évolution de la largeur du cou xséparant les deux sphères au cours du temps (cf figure 5.III). Plus tard Eggers [87] a décrit le tout début de la coalescence. A partir des images obtenues sur la figure 5.II, nous pouvons tenter de comparer les données obtenues par Nichols aux expériences effectuées. En effet, la figure 5.II montre deux agrégats d'environ même taille au cours de leur coalescence (en bas à droite de chaque image).

Nous nous attendons aux résultats suivants : indépendamment de la température, au début de la coalescence des cristallites, c'est-à-dire tant qu'il existe une partie concave dans le profil, la loi de relaxation suivie est celle de Mullins. En effet, le régime basse température prédit au chapitre 4 suppose la présence de facettes pour que le processus limitant soit la nucléation d'un germe. Or tant qu'il existe des parties concaves dans la morphologie de la cristallite, c'est la diffusion des particules qui restera le processus limitant. Ainsi, jusqu'à un rapport x/D(largeur du cou sur diamètre des cristallites avant coalescence) égal à environ 0.9 - 1 (rapport à partir duquel, il n'y a plus de partie concave), et ce quelle que soit la température, nous nous attendons à voir un régime bien décrit par la loi de Mullins. Par contre, au delà de cette limite, le régime basse température décrit dans le chapitre 4 peut intervenir. Pour comparer les résultats donnés par Nichols et nos résultats (qui ne sont pas à la même échelle), nous traçons sur un même graphique les courbes X/D en fonction du temps. Pour comparer ces courbes,



FIG. 5.IV – Courbes donnant le rapport de la largeur du cou divisé par le diamètre des sphères initiales, lors de la coalescence de deux sphères en fonction du temps. Nous avons superposé la courbe donnée par Nichols, les courbes expérimentales et les courbes obtenues par simulation.

nous effectuons les changements d'échelle nécessaires pour que toutes les courbes soient confondues pour des petites valeurs de X/D (Pour cela, il suffit qu'en un point donné de valeurs de X/D suffisamment faible, toutes les courbes passent par ce point et aient en ce point des tangentes identiques).

Nous reportons sur la figure 5. IV les courbes obtenues. Nous avons d'autre part effectué des simulations Monte Carlo avec deux cristallites contenant environ le même nombre d'atomes que dans le cas de l'expérience à différentes températures. Nous avons fait une projection 2D dans une direction arbitraire pour déduire la valeur du cou. Nous observons que ces simulations donnent effectivement une cinétique beaucoup plus lente que celle prédite par Mullins à partir d'une valeur de x/D d'environ 0.9.

Les résultats obtenus sur la figure 5.IV ne permettent de conclure ni sur la validité de la loi de Mullins, ni sur la validité de nos travaux (cf Chapitre 4). Par contre, en poursuivant les expériences plus longuement, nous pourrions effectivement espérer infirmer la théorie de Mullins dans le cas où les courbes expérimentales s'éloigneraient de manière importante de la prédiction de Nichols. Nous avons tenté d'effectuer de telles expériences, en laissant l'échantillon sous le microscope toute une nuit. Malheureusement, le faisceau focalisé toujours au même endroit a produit l'évaporation d'une partie du substrat, jusqu'à créer un trou dans le substrat. L'analyse des photographies réalisées avant la création de ce trou montre apparemment que la conservation du nombre de particules dans chaque cristallite n'est pas vérifiée : c'est pourquoi nous n'avons pas reporté les résultats de cette expérience sur la figure 5.IV. D'autre part, ne comprenant pas les

résultats de cette expérience et n'étant pas capable de déterminer complètement les mécanismes y intervenant, nous n'avons pas poursuivi ces expériences.

5.3 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons montré que, même si la vérification expérimentale directe des lois de puissance prédites par Mullins et par nos travaux n'était pas envisageable, nous pouvons espérer confirmer ou infirmer les hypothèses de Mullins dans le cas bien particulier de la coalescence d'agrégats. Les expériences que nous avons effectuées ne nous ont malheureusement pas permis de conclure. Néanmoins, ces travaux ouvrent de bonnes perspectives.

Les expériences effectuées au cours de ce travail concernent la relaxation de cristallites tridimensionnelles. A notre connaissance, les travaux réalisés sur les cristaux bidimensionnels [25] n'ont pas exploré le régime basse température. Nous ne pouvons par conséquent pas tester la validité de nos prédictions.

Par contre, des travaux de Eßer *et al.* [23] et Schlößer *et al.*[24] effectués sur des îlots de lacunes bidimensionnels mentionne l'existence de deux régimes de relaxation lors de la coalescence d'îlots de lacunes. Le premier correspond à une relaxation jusqu'à une forme ellipsoïdales et le second à la relaxation à partir de cette forme jusqu'à la forme d'équilibre. Cependant, la relaxation d'îlots de lacunes ne doit pas pouvoir être décrite comme celle d'îlots d'atomes. Nos résultats ne permettent donc pas d'interpréter leurs observations. Néanmoins, en s'inspirant de nos résultats sur les îlots bidimensionnels, on peut espérer développer une analyse permettant de rendre compte de ces expériences.

Chapitre 6

Etude de réseaux d'îles cohérentes contraintes à l'équilibre

Ce chapitre présente une étude des propriétés d'équilibre des réseaux d'îles contraintes dans des films minces bidimensionnels. Nous établissons une équation donnant l'énergie totale d'un réseau d'îles en utilisant la théorie de l'élasticité linéaire et des simulations. Dans ces simulations, les interactions entre atomes sont décrites par un potentiel Lennard-Jones. De l'énergie totale d'un réseau d'îles, nous déduisons les états d'équilibre, et montrons que des réseaux d'îles cohérentes peuvent être stables.



FIG. 6.I – Les différents modes de croissance des couches contraintes : Frank-Van Der Merwe (FM), Volmer Weber (VW) et Stranski-Krastanov (SK).

Au cours des chapitres précédents, nous avons étudié la relaxation de cristaux nanométriques. Ces cristaux étaient supposés non supportés pour simplifier l'étude. Ce chapitre s'intéresse plus précisément aux interactions possibles entre le substrat et le film déposé. Nous tiendrons compte en particulier du désaccord de maille possible entre le substrat et le matériau déposé. L'étude expérimentale conduit à distinguer trois modes de croissance (voir aussi figure 6.I).

- Le matériau déposé mouille totalement le substrat et la croissance se fait couche par couche de façon continûment plane. Le modèle Frank-Van Der Merwe (FM) décrit cette croissance.
- Le matériau déposé mouille partiellement le substrat. Le dépôt croît préférentiellement sur les quelques zones mouillées. La croissance se fait par la nucléation d'îlots tridimensionnels. Ce mode de croissance est désigné sous le nom Volmer Weber (VW).
- Le matériau déposé mouille totalement le substrat. Dans un premier temps, la croissance se réalise couche par couche. Puis, après quelques couches déposées, une transition 2D-3D survient et la croissance se poursuit par la nucléation d'îlots tridimensionnels. On parle dans ce cas de mode de croissance Stranski-Krastanov (SK).

Pour comprendre l'origine de la transition 2D-3D du mode de croissance SK, il faut tenir compte de l'énergie élastique de la couche mince. En effet, cette transition provient d'une compétition entre énergie de surface et énergie élastique. Lorsqu'un film mince croît et lorsqu'il existe un désaccord de maille entre le substrat et le matériau déposé, les atomes déposés se placent dans les minima du potentiel périodique défini par les atomes du substrat et, par conséquent, accordent leur paramètre de maille à celui du substrat : l'énergie élastique de la couche déposée croît avec le taux de couverture. Lorsque l'énergie élastique accumulée devient trop importante, le système peut relaxer cette énergie, soit en créant des dislocations [88], soit un créant une modulation de sa surface [89, 90, 91]. La création d'îles tridimensionnelles permet un gain d'énergie élastique : la contrainte est relaxée aux sommets des îles. Mais elle possède un coût en énergie de surface. La croissance SK correspond à une compétition entre énergie de surface et énergie élastique : la transition 2D-3D survient au moment où la différence entre les deux termes change de signe. La croissance VW concerne les cas où il existe un gain en énergie de surface à créer des îles (le dépôt mouille partiellement le substrat), si bien qu'à la fois les contributions surfaciques et élastiques conduisent toutes deux à la création d'îles. La croissance FM correspond au cas où le coût en énergie de surface serait beaucoup trop grand pour pouvoir être contrebalancé par un éventuel gain en énergie élastique.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons plus particulièrement au mode de croissance Stranski-Krastanov. La formation de dislocations sera exclue de l'étude et nous nous concentrerons uniquement sur la formation d'îles contraintes cohérentes. Après avoir donné un bref aperçu des connaissances actuelles théoriques et expérimentales sur le sujet, nous effectuerons une étude des couches minces bidimensionnelles contraintes à l'équilibre. La première partie de ce chapitre sera consacrée à la définition du système étudié et des simulations. Chaque ingrédient énergétique intervenant dans le calcul de l'énergie totale d'un réseau bidimensionnel d'îles sera ensuite calculé. Enfin, à partir de cette énergie, nous serons en mesure de déterminer les états d'équilibre de la couche.

6.1 Etat de l'art

La fabrication de réseau d'îles tridimensionnelles fait l'objet d'une intense activité de recherche. En effet, ces îles représentent des plots (ou des fils) quantiques dont les propriétés électroniques leurs promettent de nombreuses applications [50]. La formation spontanée d'îles cohérentes par hétéroépitaxie, que nous nous proposons d'étudier, constitue un procédé élégant pour fabriquer ces structures. Les systèmes comme InGaAs sur GaAs(001) [92], SiGe sur Si(001) [93, 94] et InGaAs sur InP (001) [95] présentent un mode de croissance Stranski-Krastanov et par conséquent, constituent un des procédés de fabrication possibles de plots ou fils quantiques.

Malheureusement, la fabrication de ces systèmes n'est toujours pas complètement contrôlée et même les propriétés d'équilibre de ces structures ne sont pas encore bien comprises [48, 51].

Différents auteurs [89, 90, 91] ont montré qu'un film plat contraint était instable par rapport à la déformation de la surface. Comme vu auparavant, le moteur de l'instabilité est le gain en énergie élastique lors de la création d'îles. Typiquement, ce gain en énergie est proportionnel au volume V de l'île créée, et la perte en énergie de surface est proportionnelle à la surface $V^{2/3}$ de l'île. Ce raisonnement montre alors facilement que si la taille d'une île est supérieure à une taille critique, alors l'île continuera à croître : dans cette description très simple, l'état d'équilibre correspond à une unique très grosse île sur le substrat.

Les expériences ne montrent pas du tout un tel comportement : des îles avec une distribution de taille très étroite [96] sont observées sur le substrat avec présence ou non d'une couche de mouillage. Pour expliquer la différence entre les observations et le raisonnement simple des paragraphes précédents, plusieurs explications ont été avancées. On peut classer ces explications en deux grandes catégories :

- Plusieurs auteurs suggèrent que les observations sont le fruit de contributions cinétiques. Ainsi, la densité des îles est fixée par la cinétique de la croissance [97, 98]. Certains [53] évoquent des effets de diffusion dépendants de la contrainte locale pour comprendre la distribution étroite d'îles.
- D'autres auteurs affirment au contraire que les observations correspondent à des états stables du système. Ainsi, Shchukin *et al.* [99] prétendent que des réseaux d'îles tridimensionnelles peuvent être stables en prenant en compte des énergies de surface, d'arêtes et la contrainte de surface¹.

Les expériences actuelles ne permettent pas d'attribuer de manière catégorique un caractère cinétique ou thermodynamique aux phénomènes qui conduisent aux structures expérimentales. En effet, si ces systèmes étaient le résultat d'effets cinétiques, nous pourrions nous attendre à ce qu'ils évoluent par recuit. Or, ce n'est pas toujours le cas [100, 101]: soit les structures observées correspondent à un état stable (ou au moins métastable), soit la force qui conduit le système dans son état d'équilibre est si petite que même un recuit raisonnable ne permet pas d'accélérer la cinétique.

Pour notre part, nous tenterons d'aborder le problème par l'étude des propriétés d'équilibre des couches minces contraintes. L'énergie totale d'un système d'îles contraintes sera évaluée en utilisant des ingrédients aussi simples que possibles. Dans la partie 6.2, le système étudié sera tout d'abord défini, et puis nous expliciterons de manière schématique le calcul effectué par la suite; les simulations utilisées seront enfin décrites. Dans la partie 6.3, chacun des termes pris en compte dans le calcul de l'énergie totale d'un réseau d'îles seront précisément établis. Enfin, dans la partie 6.4, les résultats de la minimisation de l'énergie totale en fonction des différents paramètres seront donnés et discutés.

^{1.} La contrainte de surface correspond à la quantité d'excès du tenseur des contraintes [4] sur la surface. Elle est habituellement désignée par le terme anglais : surface stress.



FIG. 6.II -a) Couche contrainte plate. b) Couche contrainte contenant des îles.

6.2 Définition du système et simulations Lennard-Jones

Dans un premier temps, nous allons définir le système étudié avant d'exposer le principe des calculs utilisés par la suite. Dans un deuxième temps, les simulations utilisées seront explicitées. En effet, la résolution exacte des équations de l'élasticité linéaire n'étant pas toujours très aisée, ces simulations ont été utilisées pour vérifier les approximations que nous avons pu faire, et parfois même pour évaluer certains termes.

6.2.1 Définition du système et principe de l'étude

La principale idée de ce calcul consiste à comparer les énergies d'une couche bidimensionnelle contenant un réseau d'îles contraintes avec un film plat ayant le même volume. La figure 6.II définit les deux systèmes que nous comparons ainsi que les différentes variables utilisées. θ est le taux de particules déposées par unité de longueur, si bien que θ est aussi la hauteur de la couche plate de la figure 6.II a). h et ℓ sont respectivement la hauteur et la largeur des îles et donc le volume V d'une île est simplement $V = h\ell$. Nous avons repris les notations utilisées par Tersoff [51, 88]. z désigne la hauteur de la couche de mouillage. Nous supposons que nous avons un réseau d'îles contraintes cohérentes sur le substrat, la distance entre îles étant notée L_x . Une valeur infinie de L_x signifie qu'une seule île est sur le substrat. Enfin, puisque le volume doit être le même dans les deux configurations de la figure 6.II, nous avons la relation:

$$\theta L_x = z L_x + h\ell \tag{6.1}$$

Au cours de cette étude, nous allons calculer la différence d'énergie ΔE entre les deux configurations données par la figure 6.II. ΔE est une fonction de h, ℓ, L_x, z et θ . θ étant un paramètre du problème, et la relation 6.1 connectant les variables h, ℓ, L_x et $z, \Delta E$ n'est fonction que de trois variables indépendantes. Nous choisissons V, r et z comme variables indépendantes où $V = h\ell$ est le volume d'une île, $r = h/\ell$ son rapport d'aspect et z la hauteur de la couche de mouillage.

En minimisant la différence d'énergie par particules $\Delta E/\theta L_x$ à θ constant et pour un volume V donné, nous obtenons une courbe $\Delta E/\theta L_x$ en fonction de V pour un taux de couverture donné : les états d'équilibre de la couche seront alors facilement déterminés.

6.2.2 Simulations Lennard-Jones

Nous avons effectué des simulations dans le but d'évaluer certains termes élastiques et pour vérifier les approximations effectuées dans les calculs d'élasticité linéaire. Dans ces simulations, les interactions entre particules sont décrites par un potentiel Lennard-Jones :

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$
(6.2)

Prenant un système aussi simple que possible, seules les interactions entre premiers voisins seront prises en compte. Cette hypothèse implique que la déformation de la surface est identique à la déformation présente dans le volume (il n'y a pas de relaxation de surface). Ainsi, il n'y a pas d'excès de déformation ou de contrainte à la surface. Ce modèle de matériaux ne présente donc aucune contrainte de surface (surface stress). Nous supposons que les matériaux simulés sont bidimensionnels et ont un réseau cristallin triangulaire. Trois couples d'atomes de notre système : ($\epsilon_{ss}, \sigma_{ss}$) pour les interactions entre les deux types d'atomes de notre système : ($\epsilon_{ls}, \sigma_{ls}$) pour les interactions film-substrat. Le pas du réseau du substrat est défini comme unité de longueur. Le désaccord relatif m_0 entre les deux paramètres de maille du réseau permet donc de déterminer le pas du réseau du film. Enfin, nous supposons que la valeur de σ_{ls} est la moyenne de σ_{ss} et σ_{ll} . Il vient donc :

$$\sigma_{ss} = \frac{1}{\sqrt[6]{2}} \tag{6.3}$$

$$\sigma_{ll} = \sigma_{ss}(1-m_0) \tag{6.4}$$

$$\sigma_{ls} = \frac{\sigma_{ss} + \sigma_{ll}}{2} \tag{6.5}$$

La valeur de σ_{ss} permet d'obtenir une distance d'équilibre entre atomes du substrat valant $r_{ss}^{moy} = 1$. Dans nos simulations, les valeurs des énergies de liaison et du désaccord de maille ont été choisies de la manière suivante : $\epsilon_{ss} = 0.058 eV$, $\epsilon_{sl} = 0.06 eV$, $\epsilon_{ll} = 0.04 eV$ et $m_0 = 0.06$.

6.3. INGRÉDIENTS

Une fois le système défini, son énergie totale est donnée par la somme sur toutes les liaisons de l'expression 6.2. Nous utilisons un algorithme de type gradient conjugué [102] pour minimiser l'énergie totale du système. Nous pouvons ensuite évaluer l'énergie élastique du système en retranchant à l'énergie totale la somme des énergies des liaisons à l'équilibre.

Pour des questions de limitation de mémoire, nous supposons que seuls les atomes du substrat dans les n_{sub} premières couches proches de la surface peuvent relaxer. Cette approximation a pour effet de limiter la portée des déformations du substrat. En effet, sachant que la fonction de Green d'un système tridimensionnel semi-infini [19, 103, 104] décroît comme 1/r, où r est la distance entre la force appliquée sur la surface et un point donné du substrat, la fonction de réponse à un dipôle de force² placé sur la surface d'un substrat bidimensionnel formant un demi-espace, décroît, elle aussi, comme 1/r. Ainsi, limiter la profondeur du substrat aura pour conséquence de limiter la portée des déformations du substrat dues à la présence d'une île à une longueur typique n_{sub} . Deux îles espacées d'une longueur supérieure à n_{sub} n'interagiront pas. Nous avons pris soin au cours de nos simulations d'utiliser une valeur de n_{sub} suffisamment importante pour ne pas ressentir les effets de la profondeur du substrat.

Enfin, en se rappelant que les interactions entre particules sont entre premiers voisins seulement, il est facile de calculer l'énergie de surface (à température nulle) du substrat par atomes de surface $\gamma_s = \epsilon_{ss}$ et celle du film $\gamma_l = \epsilon_{ll}$. Enfin, l'énergie d'interface substrat-film est $\gamma_{sl} = (\epsilon_{ss} + \epsilon_{ll}) - 2\epsilon_{sl}$. D'autre part, les propriétés élastiques d'un cristal bidimensionnel triangulaire peuvent être caractérisées par uniquement 2 coefficients élastiques [103]: nous avons ainsi calculé les modules d'Young et de Poisson de nos matériaux bidimensionnels (le calcul de ces quantités est explicité dans l'appendice G):

$$E_s = \frac{144}{\sqrt{3}\sqrt[3]{2}} \frac{\epsilon_{ss}}{\sigma_{ss}^2} \tag{6.6}$$

$$E_l = \frac{144}{\sqrt{3\sqrt[3]{2}}} \frac{\epsilon_{ll}}{\sigma_{ll}^2} \tag{6.7}$$

$$\nu = \frac{1}{2\sqrt{3}} \tag{6.8}$$

Après avoir défini notre système et toutes ses variables, nous allons maintenant aborder l'étude proprement dite.

6.3 Ingrédients

Dans cette partie, nous allons établir chaque terme intervenant dans la différence d'énergie ΔE entre les deux configurations de la figure 6.II. Nous tiendrons

^{2.} La présence d'une île sur le substrat peut être vue en première approximation comme un dipôle de force agissant sur le substrat [51]

compte de trois ingrédients : les énergies élastiques de relaxation, les énergies d'interaction entre îles et les énergies de surface.

Dans la suite, nous noterons : $u_{ij} = 1/2(u_i + u_j)$ la composante du tenseur des déformations suivant les axes i et j, avec $(i, j) \in x, y$ et u_i le champ de déplacement suivant l'axe i sous-entendu en un point donné. Le tenseur des contraintes sera désigné par σ_{ij} avec $(i, j) \in x, y$.

6.3.1 Energie de relaxation

L'énergie élastique par unité de longueur d'un film bidimensionnel de hauteur θ uniformément déformé $u_{xx} = m_0$ est donnée par l'expression :

$$E_{elastic}/L_x = \frac{E_l}{2}m_0^2\theta \tag{6.9}$$

Où E_l est le module d'Young du matériaux contraint. Pour établir cette énergie, nous avons utilisé la relation $u_{yy} = -\nu u_{xx}$ et l'équation H.1 donnée dans l'appendice H.

L'expression exacte de l'énergie élastique d'un film mince contenant une île sur un substrat n'a, à notre connaissance, pas été calculée. Deux études [105, 106, 107] déterminent une expression approchée de cette énergie dans le cas où il n'y a pas de couche de mouillage. Dans ces deux études, l'énergie élastique due à la présence d'une île sur un film est écrite sous la forme :

$$E_{elastic} = \frac{E_l}{2} m_0^2 R(r) V \tag{6.10}$$

Où V est le volume de l'île et R(r) est un facteur sans dimension dépendant de la forme de l'île et du rapport des modules d'Young des deux matériaux E_l/E_s . Une analyse dimensionnelle montre que le facteur de forme ne peut dépendre que du rapport d'aspect de l'île $r = h/\ell$ s'il n'y a pas de couche de mouillage. Ce facteur de forme tient à la fois compte de la déformation du substrat et de celle de l'île.

La figure 6.III présente le facteur de forme obtenu d'après nos simulations Lennard-Jones pour différentes hauteurs de la couche de mouillage. R(r) tend vers 1 lorsque r tend vers 0: une île plate ne peut pas relaxer son énergie élastique. R(r) décroît lorsque r tend vers l'infini : les atomes de l'île peuvent relaxer du moment où ils sont assez éloignés du substrat. Dans nos simulations, nous n'avons pas pu évaluer le facteur de forme R(r) pour un rapport d'aspect supérieur à $r_{max} = \tan(\phi) \approx 1.7$ en raison du choix de la forme des îles. Nous aurons besoin d'une expression assez précise de la fonction R(r) dans la partie 6.4. R(r)correspond physiquement à l'énergie élastique de relaxation due à la création d'île, il apparaît dans le seul terme négatif de l'expression de ΔE : le résultat final sera donc assez sensible à cette fonction. Afin d'obtenir une expression analytique de R(r) (dont nous aurons besoin par la suite), nous avons effectué une régression exponentielle de la courbe obtenue par simulation : R(r) = 0.13+0.87*exp(-r/0.18)



FIG. 6.III – Facteur de forme R(r) fonction du rapport d'aspect r des îles pour différentes hauteurs de la couche de mouillage (z = 0: il n'y a pas de couche de mouillage, z = 1: il y a une couche de mouillage d'une hauteur égale à une monocouche). A ces courbes, sont ajoutés l'expression établie par Kern et Müller [105, 106] (sans aucun paramètre ajustable) et celle établie par Ratsch et Zangwill [107] (un paramètre ajustable). La ligne pleine contenant des losanges constitue une régression exponentielle de la courbe obtenue par simulation pour z = 0: R(r) = 0.13 + 0.87 * exp(-r/0.18).

(cette courbe comporte deux paramètres ajustables : la courbes doit passer par le point R(0) = 1). Nous avons d'autre part vérifié que ni l'expression de Kern et Müller [105, 106] et ni celle de Ratsch et Zangwill [107] permettaient de rendre correctement compte de nos résultats (voir figure 6.III). Cependant, ce désaccord peut être dû la différence des angles de contact entre les îles de Kern et Müller et Ratsch et Zangwill ($\pi/2$) et les nôtres ($\pi/3$) [108].

Enfin, la figure 6.III permet de vérifier que le facteur de forme R(r) n'est pas modifié de manière significative par la présence de la couche de mouillage.

6.3.2 Interaction entre îles

Pour évaluer l'énergie d'interaction entre îles, nous avons utilisé le même formalisme, les mêmes approximations et la même forme d'îles (voir figure 6.II) que Tersoff [51, 88]. Nous supposons qu'une île de forme donnée par h(x) exerce une densité de force sur le substrat $f_x = \sigma_0 \partial_x h(x)$ où σ_0 est la contrainte d'un film plat uniforme cohérent avec le substrat. Cette quantité peut être facilement reliée au désaccord de maille en utilisant les lois de l'élasticité linéaire *bidimensionnelle* (on explicite brièvement ces lois dans l'appendice H): $\sigma_0 = E_l m_0$.

Par contre, contrairement à Tersoff, nous ne calculons pas l'énergie élastique accumulée dans le substrat afin d'en déduire une énergie d'interaction entre îles. En effet, un tel calcul conduit à une attraction entre îles, alors que, comme nous le verrons, l'interaction entre les îles est répulsive. Nos simulations sur matériaux Lennard-Jones nous ont permis de voir qu'effectivement, l'énergie d'interaction due au substrat était attractive, mais que les contributions dues aux îles et à l'interface permettaient de retrouver des interactions répulsives.

Afin de déterminer l'énergie d'interaction entre îles, nous utilisons la fonction de Green [103] d'un demi-plan infini pour calculer le déplacement u_x des atomes de la surface du substrat causé par la présence d'une île à la distance L_x . Nous évaluons ensuite la déformation u_{xx} du substrat à cette position. Ces calculs sont explicités dans l'appendice H:

$$u_{x} = \frac{E_{l}}{\pi E_{s}} m_{0} tan(\phi) \left[L_{x} \ln \frac{L_{x}^{2} - (\ell/2 + a/2)^{2}}{L_{x}^{2} - (\ell/2 - a/2)^{2}} + \ell/2 \ln \frac{(L_{x} + a/2)^{2} - (\ell/2)^{2}}{(L_{x} - a/2)^{2} - (\ell/2)^{2}} + a \ln \frac{(L_{x} + \ell/2)^{2} - (a/2)^{2}}{(L_{x} - \ell/2)^{2} - (a/2)^{2}} \right]$$

$$(6.11)$$

$$u_{xx} = \frac{\partial u_x}{\partial L_x} \tag{6.12}$$

Où a est donné par $a = h/tan(\phi)$, ℓ , h et ϕ sont définis d'après la figure 6.II. L'expression de u_{xx} est donnée par la formule H.9 dans l'appendice H. Une île située à la distance L_x d'une autre île voit donc un désaccord de maille $m = m_0 - u_{xx}$ différent du désaccord m_0 original. Nous ferons ici l'approximation que cette île voit un désaccord uniforme donné par le désaccord calculé en son centre : l'erreur introduite par cette approximation est de l'ordre de ℓ/L_x où ℓ est la largeur de l'île. A partir de cette donnée, nous pouvons maintenant facilement calculer l'énergie d'interaction entre îles en utilisant la formule 6.10 :

$$E_{interact} = E_l R(r) m_0^2 \left[\left(1 - \frac{u_{xx}}{m_0}\right)^2 - 1 \right] V$$
(6.13)

Où u_{xx} est obtenu à partir des équations 6.11 et 6.12. Un développement limité de l'équation 6.11 montre facilement que u_{xx} se comporte comme $-1/L_x^2$ pour les grandes valeurs de L_x . L'équation 6.13 correspond par conséquent à un potentiel répulsif décroissant comme $1/L_x^2$ pour les grandes valeurs de L_x . La figure 6.IV présente la comparaison entre les résultats de nos simulations et la courbe obtenue à partir de l'équation 6.13. Sachant que cette courbe est tracée sans aucun paramètre ajustable, l'accord entre les simulations et notre prédiction théorique est tout à fait acceptable et permet d'obtenir une bonne modélisation des interactions.

Dans cette analyse des interactions entre îles, nous avons négligé la présence d'une couche de mouillage. Néanmoins, la figure 6.IV montre que la présence d'une couche de mouillage ne modifie pas de manière significative les énergies d'interactions. Nous supposerons donc que les interactions entre îles sont encore bien décrites par l'équation 6.13 en présence d'une couche de mouillage. Cette approximation paraît certes un peu forte et de même, l'équation 6.13 ne permet pas une modélisation très précise des interactions entre îles, mais étant donné que ce terme consiste essentiellement en une très forte répulsion à courtes portées, l'équation 6.13 devrait nous permettre d'obtenir les principaux effets physiques des interactions entre îles.

6.3.3 Energies de surface

Nous allons dans cette partie calculer la différence d'énergie de surface entre les deux configurations de la figure 6.II. Puisque seules les interactions entre plus proches voisins sont prises en compte dans les simulations Lennard-Jones, les matériaux étudiés ne peuvent pas avoir de contrainte de surface. Sachant que la déformation des surfaces a déjà été prise en considération dans les termes de volume dans la partie 6.3.1, nous n'avons ici qu'à prendre en compte les surfaces non déformées.

En suivant les prédictions analytiques de Müller et Kern [109] et les résultats des simulations de Wang *et al.* [98], les énergies de surface d'une couche mouillante dépendent de la hauteur de la couche et nous définissons donc :

$$S(z) = \gamma_l(z) + \gamma_{sl}(z) \tag{6.14}$$



FIG. 6.IV – Energie d'interaction en eV entre deux îles en fonction de la distance entre îles (en unité de pas du réseau). Nous avons tracé deux courbes obtenues à l'aide de nos simulations correspondant chacune à une hauteur de la couche mouillante différente. La courbe obtenue à partir de l'équation 6.13 est en trait plein. La ligne verticale en pointillés correspond à deux îles qui se touchent.

S(z) représente le coût en énergie de surface pour créer une couche mouillante de hauteur z sur le substrat. Lorsque z tend vers l'infini, S(z) doit tendre vers $\gamma_l + \gamma_{sl}$, où γ_l et γ_{sl} ont été définis dans la partie 6.2.2. Au contraire, lorsque z tend vers 0, la couche mouillante disparaît et il ne reste plus que le substrat : $S(z \to 0)$ doit donc tendre vers la valeur de γ_s . Nos simulations Lennard-Jones ne présentent pas un tel comportement de la tension de surface en fonction de la hauteur de la couche mouillante, puisque seulement les interactions entre plus proches voisins ont été prises en compte. Néanmoins, cette dépendance est un facteur physique important pour décrire précisément les propriétés des couches minces contraintes. Comme suggérés par Müller et Kern [109], nous avons choisi une dépendance exponentielle de S(z). Ce choix doit permettre de rendre compte du comportement qualitatif de la fonction S(z).

$$S(z) = (\gamma_s - \gamma_l - \gamma_{sl}) e^{-z/z_0} + \gamma_l + \gamma_{sl}$$
(6.15)

Et, d'après Müller et Thomas [110], nous définissons :

$$\gamma_l(z) = \gamma_l \left(1 - e^{-z/z_0} \right) \tag{6.16}$$

$$\gamma_{sl}(z) = (\gamma_{sl} - \gamma_s) \left(1 - e^{-z/z_0} \right) + \gamma_s \tag{6.17}$$

 z_0 est un paramètre qui typiquement est de l'ordre de grandeur de la portée des interactions entre atomes. Nous avons choisi de prendre $z_0 = 3$ au cours de cette étude. Les choix de la fonction S(z) et de z_0 seront plus précisément discutés dans la partie 6.4.3. Nous pouvons maintenant écrire la différence d'énergie de surface entre les deux systèmes de la figure 6.II :

$$\Delta E_{surface} = [S(z) - S(\theta)] [L_x - \ell - a] + \gamma_l(z+h) \left[\ell - a + 2 \frac{h}{sin(\phi)} \right] + \gamma_{sl}(z+h) [\ell+a] - S(\theta) [\ell+a]$$
(6.18)

où $a = h/tan(\phi)$.

Le premier terme du membre de droite de l'équation 6.18 désigne la variation d'énergie de surface en changeant la hauteur d'un film de longueur $L_x - \ell - a$ de θ à la valeur z. Les trois derniers termes de l'équation correspondent à la différence d'énergie de surface entre un film plat de hauteur θ et de longueur $\ell + a$ et une île de largeur l et de hauteur h sur le substrat.

Nous choisissons $\phi = \pi/3$: ainsi, la surface des cotés d'une île est équivalente à la surface de son sommet.

6.4 Minimisation de l'énergie

6.4.1 Energie en fonction du volume des îles

En utilisant les équations 6.13 et 6.18, nous en déduisons la différence d'énergie ΔE entre les deux configurations de la figure 6.II :

$$\Delta E = \frac{E}{2} m_0^2 \left[R(r) (1 - \frac{u_{xx}}{m_0})^2 - 1 \right] V + (S(z) - S(\theta)) \left[Lx - \ell - a \right] + \gamma_l (z+h) \left[\ell - a + 2 \frac{h}{\sin(\phi)} \right] \gamma_{sl} (z+h) [\ell+a] - S(\theta) [\ell+a]$$
(6.19)

Où u_{xx} est donné par l'expression H.9. En utilisant les variables V, r et z, la différence d'énergie par particule s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta E}{\theta L_x} &= \frac{E}{2} m_0^2 \left[R(r) (1 - \frac{u_{xx}}{m_0})^2 - 1 \right] \frac{\theta - z}{\theta} \\ &+ \frac{S(z) - S(\theta)}{\theta} \left[1 - \frac{\sqrt{V/r} + \sqrt{rV}/tan(\phi)}{V} (\theta - z) \right] \\ &+ \gamma_l (z + \sqrt{rV}) \frac{\theta - z}{V\theta} \left[\sqrt{V/r} - \frac{\sqrt{rV}}{tan(\phi)} + 2 \frac{\sqrt{rV}}{sin(\phi)} \right] \end{aligned}$$



FIG. 6.V – Variation de la différence d'énergie par particule (en $eV/(pas du réseau)^2$) en fonction du volume des îles pour une valeur donnée du taux de couverture. Pour chaque courbe, seul un point sur cinquante a été mentionné dans le but de garder la figure lisible.

$$+\gamma_{sl}(z+\sqrt{rV})\left[\sqrt{V/r}+\frac{\sqrt{rV}}{tan(\phi)}\right]\frac{\theta-z}{\theta V} \\ -S(\theta)\frac{\theta-z}{V\theta}\left[\sqrt{V/r}+\frac{\sqrt{rV}}{tan(\phi)}\right]$$
(6.20)

Où nous avons utilisé les relations: $h = \sqrt{rV}$, $\ell = \sqrt{V/r}$ et $L_x = \frac{V}{\theta - z}$ à partir de l'équation 6.1. Pour un θ et un V donnés, nous minimisons l'expression 6.20 par rapport aux variables r et z en imposant les conditions: $0 \le \theta$ et $\ell + a \le L_x$ (condition de non recouvrement des îles).

La figure 6.V présente le résultat de cette minimisation : chaque courbe correspond à une valeur de θ . Le lecteur pourra clairement distinguer l'existence d'un état stable de la couche pour des petits volumes d'îles et pour un taux de couverture assez grand. Dans le cas étudié, nous trouvons que la surface est instable pour un taux de couverture θ supérieur ou égal à 1.

6.4.2 Caractéristiques du minimum en fonction du taux de couverture

La figure 6.VI donne la variation du volume V et de la distance L_x entre îles au minimum de l'énergie par particule $\Delta E/\theta L_x$ en fonction du taux de couverture θ . Le volume des îles croît avec le taux de couverture mais reste de l'ordre de quelques centaines de particules. La densité des îles, quant à elle, décroît avec le taux de couverture. Pour tous les minima de l'énergie par particule, nous



FIG. 6.VI – Variation du volume et de la distance entre îles au minimum de l'énergie par particule en fonction du taux de couverture (en monocouche).

trouvons que la hauteur de la couche de mouillage est nulle. La figure 6.VII présente la hauteur, la largeur et le rapport d'aspect des îles au minimum de l'énergie par particule $\Delta E/\theta L_x$ en fonction du taux de couverture. La valeur du rapport d'aspect garde des petites valeurs (inférieures à 0.7) au cours de la croissance.

6.4.3 Dépendance des résultats suivant le choix de la fonction S(z)

Au cours de cette étude, les résultats obtenus sont très sensibles au choix de la fonction S(z). Comme exemple de cette sensibilité, la figure 6.VIII montre les mêmes courbes que la figure 6.V mais avec une fonction S(z) définie par :

$$S(z) = \gamma_s - \frac{z(\gamma_s - \gamma_l - \gamma_{sl})}{3} \text{ pour } z \le 3$$
(6.21)

$$S(z) = \gamma_l + \gamma_{sl} \qquad \text{pour } z \ge 3 \qquad (6.22)$$

La figure 6.VIII présente toujours des minima mais ceux-ci sont métastables. Nos résultats sont aussi sensibles au choix de la valeur z_0 .

Ainsi, en comparant les figures 6.V et 6.VIII, notre modèle semble être sensible au choix de la fonction S(z). Cependant cette sensibilité est essentiellement qualitative : en effet, en changeant l'échelle des abscisses de la figure 6.V, la fonction $\Delta E/\theta L_x$ montre elle aussi une décroissance aux grands volumes. Ainsi, changer la fonction S(z) ne modifie pas le comportement qualitatif de la fonction $\Delta E/\theta L_x$:



FIG. 6.VII – Variation de la hauteur, de la largeur (en pas du réseau du substrat) et du rapport d'aspect des îles au minimum de l'énergie par particule en fonction du taux de couverture (en monocouhce).



FIG. 6.VIII – Variation de la différence d'énergie par particule en fonction du volume des îles pour une valeur donnée de θ avec S(z) donnée par les équations 6.21 et 6.22. Pour chaque courbe, seul un point sur cinquante a été mentionné dans le but de garder la figure lisible.

les courbes présentent toujours un minimum locale aux faibles volumes, un maximum local aux volumes intermédiaires puis une décroissance vers une asymptote horizontale.

Concernant le désaccord quantitatif entre les figure 6.V et 6.VIII, notre modèle demande la minimisation d'une fonction de plusieurs variables. La présence de minimum locaux faibles de cette fonction peut introduire une sensibilité importante par rapport aux paramètres de cette équation. Un tracé des fonctions décrites par les équations 6.15 et 6.21 et 6.22 montre que la différence entre ces courbes n'est pas si négligeable. Finalement, en dérivant l'expression 6.20 par rapport à V, nous remarquons que la valeur de V minimisant l'énergie totale par particule dépend de la valeur de dS(z+h)/dz. Les équations 6.21 et 6.22, contrairement à l'équation 6.15 présente une dérivé nulle pour le valeur de z supérieure à 3: ce comportement non physique peut affecter grandement les résultats de la minimisation de $\Delta E/\theta L_x$.

Ces remarques montrent qu'une description très précise des énergies de surface sera nécessaire pour pouvoir effectuer des calculs prédictifs. Une telle description pourra en principe être obtenue à partir de calculs ab-initio comme réalisés par Wang *et al.* [98], ou par l'utilisation de potentiel EAM.

6.4.4 Discussion

Notre étude nous a permis de montrer l'existence d'un réseau d'îles stable. Les états d'équilibre de ces couches contraintes dépendent du taux de couverture. Notamment, le volume des îles à l'équilibre est une fonction croissante du taux de couverture θ . Ce résultat est en accord avec les observations expérimentales [94]. Le volume typique des îles dans le minimum d'énergie est de l'ordre de 500 particules et leur largeur varie entre 20 et 40 (en unité de pas du réseau du substrat). Ces distances correspondent à des largeurs d'îles variant de 4.7 nm à 9.4 nm en utilisant le pas du réseau du silicium. Cette largeur est en bon accord avec les largeurs d'îles appelées huttes ³("huts" en anglais) observées dans le expériences de dépôt de Ge sur Si(001) [93].

De plus, notre étude montre qu'à l'équilibre, la couche de mouillage est nulle. Des systèmes comme Pd sur Cu [111] ou InGaAs sur InP [112] montrent de tels comportements et quelques atomes du substrat remontent même dans les îles pour former un alliage.

Enfin, concernant le comportement de $\Delta E/\theta L_x$ aux grands volume, les courbes de la figure 6.VIII montre un deuxième minimum d'énergie pour un volume infini (pour $\theta > 4$). Ce minimum correspond au minimum prédit par les arguments simples de la section 6.1 : l'état du système correspondant consiste à une unique

^{3.} Dans les dépôts de Ge sur Si(001), les expérimentateurs observent la création de deux types d'îles: les huttes qui sont petites et qui disparaissent au cours du dépôt et les dômes qui sont beaucoup plus volumineux.

très grosse île sur le substrat. A ce minimum, la hauteur de la couche de mouillage n'est pas nulle mais prend la valeur 3. Comme annoncé précédemment, les courbes de la figure 6.V montrent elles aussi le présence de minima à grand volume (ceuxci ne sont pas visibles sur la figure 6.V en raison du choix des échelles) mais la couche de mouillage prend des valeurs entre 1.3 et 1.7 suivant le taux de couverture. Puisque la force thermodynamique qui conduit le système vers ces minima décroît vers 0 quand le volume croît, il ne serait pas surprenant que le système n'évolue pas, une fois un volume d'île suffisamment grand atteint, et ce même au cours d'un recuit raisonnable. Notre analyse suggère donc aussi la possibilité que certaines observations expérimentales soient le résultat de facteurs cinétiques et que certaines îles observées ne correspondent à aucun minimum d'énergie.

Le paysage d'énergie donnée par la figure 6.VIII pourrait permettre d'expliquer l'existence simultanée de huttes et de dômes dans les expériences de dépôt de Ge sur Si(001) [113]. En effet, les huttes pourraient correspondre aux minima métastables et les dômes à un état hors d'équilibre. Pour valider cette hypothèse, il nous faudrait simuler très précisément le système Ge sur Si(001) et en particulier déterminer la fonction S(z).

Enfin, dans l'équation 6.20, nous avons fait l'approximation que les variables z, h, ℓ, V et L_x étaient continues. Ceci est une approximation importante (surtout pour les valeurs prises par z), mais décrire le système par un modèle discret nous apparaît hors de portée et nous ne nous sommes donc pas lancés dans un tel calcul.

6.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, des arguments relativement simples nous ont permis de montrer l'existence de réseaux d'îles stables. Nous avons donné un schéma de calcul permettant de prédire les caractéristiques de ces réseaux. Nous nous sommes ici limités à une géométrie bidimensionnelle et au cas simple d'un potentiel Lennard-Jones mais il semble possible d'étendre notre approche. L'utilisation de potentiels plus précis (comme les potentiels de Tersoff [114] pour le Silicium ou le Germanium) pourrait permettre de mieux comprendre les observations expérimentales en simulant de manière précise un matériau donné. De même, les effets de contrainte de surface, négligés dans cette étude pourraient être pris en compte en introduisant des interactions à longue portée entre particules. Par contre, les expériences montrent fréquemment la naissance d'alliages dans les îles (par exemple, dans le cas des dépôts de Pd sur Cu [111]): tenir compte théoriquement de la formation de ces alliages constitue, à notre avis, un véritable challenge.

Nous avons montré au cours de cette étude l'existence de réseau d'îles stable dans le cas particulier de matériaux Lennard-Jones. Ce travail permet d'espérer pouvoir un jour décrire plus rigoureusement les propriétés d'équilibre des matériaux réels.

Les travaux présentés dans ce chapitre ont fait d'un article soumis à publication :

 $-\,$ N. Combe, P. Jensen and J. -L. Barrat, accepté dans Surface Science (2001).

Chapitre 7

Conclusion générale

En résumé, ce travail nous permet de proposer quelques réponses et nouvelles idées pour mieux comprendre certains aspects de la croissance des couches minces. Nous avons en particulier étudié la cinétique de relaxation de forme d'agrégats et les propriétés d'équilibre des couches minces contraintes.

Dans un premier temps, les lois d'échelle régissant la vitesse de relaxation de forme des agrégats par diffusion atomique de surface ont été abordées.

L'étude en deux dimensions nous a permis de mettre en évidence deux régimes de relaxation : un régime haute température, bien décrit par la théorie continue de Mullins et un régime basse température mal décrit par les théories existantes. C'est sur ce dernier régime que se sont concentrés nos efforts : en particulier, notre travail donne une description très précise de l'étape limitante de la relaxation des cristaux à basse température et sa formalisation mathématique a été effectuée avec succès. Notamment, l'utilisation du formalisme des chaînes de Markov nous a permis de calculer la durée de l'étape limitante puis d'en déduire le temps de relaxation total des îles. Un très bon accord est obtenu entre les résultats par simulations et par calculs analytiques, et ce sur une vaste gamme de températures. Nous avons montré dans un dernier temps que nos résultats pouvaient s'écrire sous la forme d'une loi universelle. Nous pensons par conséquent que le travail effectué sur la relaxation des cristallites bidimensionnelles constitue un progrès aussi bien au niveau de la compréhension des phénomènes limitants que de leur description mathématique.

Il nous a semblé important d'étudier le cas de la relaxation de cristallites tridimensionnelles, plus proche des expériences de dépôts d'agrégats effectuées au Département de Physique des matériaux de Lyon. Comme dans le cas à deux dimensions, deux régimes de relaxation sont mis en évidence: un régime haute température bien décrit par la loi de Mullins et un régime basse température que nous avons tenté de caractériser. L'étape limitante de la relaxation à basse température consiste en la nucléation d'un germe sur une facette. Nous avons mesuré la barrière d'énergie pour cette nucléation et donné un modèle permettant de comprendre sa dépendance par rapport à la taille des cristallites. Nous en déduisons que le temps de relaxation varie exponentiellement avec la taille des cristaux dans le régime basse température. A notre connaissance, une telle dépendance n'avait jamais été prédite jusqu'alors.

Cette étude de la relaxation de cristaux bidimensionnels et tridimensionnels paraît donc relativement complète.

Au niveau des applications, pour l'élaboration des nanostructures dans des composants électroniques par exemple, l'information importante concernant nos travaux est uniquement l'ordre de grandeur du temps de relaxation. Notre analyse, combinée à une détermination précise (grâce à des calculs ab-initio, par exemple) des barrières d'énergie des mouvements élémentaires de chaque atome, devrait permettre de prédire correctement les ordres de grandeur des temps de relaxation des nanostructures, au moins à deux dimensions. La prédiction de ces temps en trois dimensions, est, quant à elle, plus difficile, puisqu'elle demande la mesure des tensions de ligne et de surface avec une précision très importante, ces valeurs intervenant dans un terme exponentiel.

Enfin, de manière plus générale, le travail synthétisé dans ce mémoire ne permet pas de résoudre le difficile problème de la description rigoureuse d'une surface cristalline sur des échelles de longueur plus courtes que la distance entre crans. Le calcul analytique de la partie 3.3 permet de donner un embryon de réponse mais, malheureusement, son application au problème tridimensionnel est impossible. Les travaux théoriques récents d'Olivier Pierre Louis [115] proposent un autre élément de réponse : l'énergie libre d'une surface est la somme du terme habituel de tension de surface et d'un terme dépendant de la densité locale de crans. Cette analyse, en deux dimensions, permet d'obtenir des prédictions semblables aux nôtres, en terme de lois d'échelle. Mais son application au cas tridimensionnel n'est là encore pas possible pour le moment. Même si notre étude et celle de Louis [115] ne permettent pas encore la résolution du problème posé, elles avancent de nouvelles idées qui permettront peut-être demain la description d'un cristal à toutes les échelles de longueurs.

Dans une deuxième partie de ce travail, une étude des propriétés d'équilibre des couches contraintes nous a permis d'établir une expression de l'énergie totale d'un réseau d'îles contraintes en utilisant la théorie de l'élasticité linéaire et des simulations de type Lennard-Jones. En minimisant cette énergie totale, nous montrons que des réseaux d'îles cohérentes contraintes peuvent être stables. Ce résultat avait déjà été prédit par Shchukin *et al.* [99] mais en utilisant d'autres ingrédients, nettement plus compliqués à notre sens. Notre approche, tout en étant plus simple, permet de rendre qualitativement compte des observations expérimentales effectuées au cours de la croissance Stranski-Krastanov. De plus, notre analyse est potentiellement adaptable à la description de systèmes réels : il faudra pour ce faire, utiliser des potentiels interatomiques plus précis. Notre travail constitue par conséquent un schéma d'étude pour les propriétés d'équilibre de couches contraintes bidimensionnelles.

Pour une compréhension globale de la croissance de ces couches, une étude de la cinétique de croissance paraît nécessaire. Malheureusement, les simulations de diffusion d'atomes sur une surface contrainte demandent énormément de temps de calcul: en effet, les déformations des matériaux et la diffusion atomique de surface se réalisent sur des échelles de temps du même ordre de grandeur. Il est donc nécessaire d'effectuer des simulations ayant une précision comparable à celle de la dynamique moléculaire mais sur des temps qui demanderaient une simulation Monte Carlo. Des algorithmes du type de ceux développés par Arthur F. Voter [116, 117] permettent d'accélérer considérablement les calculs. Ils rendront éventuellement possible la simulation correcte de la cinétique et donc la croissance de ces couches contraintes. Il serait ainsi possible de comprendre l'importance relative des effets cinétiques et thermodynamiques sur la croissance de ces couches.

Annexe A

Intégration numérique de l'équation de Mullins

Nous proposons ici une méthode permettant de résoudre numériquement l'équation de Mullins. La résolution directe d'une équation différentielle de la forme suivante n'est en effet pas stable numériquement¹ en raison de la dérivé quatrième sur l'espace:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = A \frac{\partial^4 h}{\partial x^4} \tag{A.1}$$

Comme l'avait effectuée Nichols [32], la résolution numérique de cette équation demande de transformer l'équation de la variable h en une équation aux dérivés partielles sur la courbure.

Nous allons ici donner le calcul effectué par C. Misbah et A. Valance [65].

Soit une courbe $\vec{r}(\alpha, t)$ avec $\alpha \in [0, 1]$ une paramétrisation arbitraire. Si v_n est la vitesse normale de l'interface à la courbe alors, on peut montrer que la courbure vérifie :

$$\frac{\partial \kappa}{\partial t} = -\left[\frac{\partial^2}{\partial s^2} + \kappa^2\right] v_n + \frac{\partial \kappa}{\partial s} \int ds' \kappa v_n \tag{A.2}$$

Où $\kappa(s,t)$ est la courbure paramétrée par s, l'abscisse curviligne. Dans notre cas, la vitesse normale de la courbe est donnée par le flux de matière:

$$v_n = -\nu \Omega^2 \vec{\nabla}. \vec{j_s} \tag{A.3}$$

Où Ω est le volume atomique et ν caractérise le nombre de particules pouvant bouger par unité de longueur. La formule 2.2 s'écrit dans le cas à deux dimensions :

$$j_s = -\frac{D}{kT} \frac{\partial \Delta \mu}{\partial s} \tag{A.4}$$

^{1.} Cette équation est semblable à l'équation 2.5 de Mullins en faisant l'approximation de petite pente : $\partial h(x)/\partial x \ll 1$ qui implique $1/R \approx \partial^2 h/\partial x^2$.

où D est un coefficient de diffusion (collectif) le long du périmètre. D'autre part, la formule 2.1 s'écrit dans le cas présent :

$$\Delta \mu = \tilde{\gamma} \Omega \kappa \tag{A.5}$$

Avec $\tilde{\gamma} = \gamma(\theta) + d^2 \gamma/d\theta^2$ (θ est l'angle formé entre la normale à l'interface et une direction fixe). En réinjectant les équations A.4 et A.5 dans l'équation A.3, il vient finalement :

$$v_n = \frac{\nu \Omega^2 D}{kT} \tilde{\gamma} \frac{\partial^2 \kappa}{\partial s^2} \tag{A.6}$$

Enfin, en réinjectant cette formule dans l'équation A.2, nous obtenons :

$$\frac{\partial\kappa}{\partial t} = -\left[\frac{\partial^2}{\partial s^2} + \kappa^2\right] \frac{\nu\Omega^2 D}{kT} \tilde{\gamma} \frac{\partial^2\kappa}{\partial s^2} + \frac{\partial\kappa}{\partial s} \int ds' \kappa \frac{\nu\Omega^2 D}{kT} \tilde{\gamma} \frac{\partial^2\kappa}{\partial s'^2} \tag{A.7}$$

C'est cette dernière expression que nous avons intégrée numériquement par différences finies.
Annexe B

Probabilité d'avoir deux particules sur une facette de longueur L

Dans cette partie, nous calculons la probabilité P d'avoir deux particules sur une facette de longueur L, sachant qu'au temps t = 0, une particule est sur une des extrémités de la facette (abscisse 1) et que les extrémités de la facette (abscisse 0 et L) sont absorbantes; l'autre particule peut apparaître sur la facette avec une probabilité par unité de temps $1/\tau$.

Soit $S(x_0, t)$ la probabilité qu'une particule, partie de l'abscisse x_0 au temps t = 0, soit encore sur la facette au temps t. $S(x_0, t)$ vérifie alors l'équation de diffusion usuelle:

$$\frac{\partial S(x_0, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 S(x_0, t)}{\partial x_0^2} \tag{B.1}$$

Avec les conditions aux limites :

- $S(x_0, 0) = 1$ pour tout $x_0 \in [0, L]$: certitude de trouver une particule au temps t = 0 sur la facette¹.

- S(0,t) = 0 à tout instant.

- S(L,t) = 0 à tout instant.

Les bords de la facette sont absorbants.

La solution de l'équation B.1 avec les conditions aux limites ci-dessus (voir J. Crank [118] par exemple) s'obtient simplement par séparation des variables x et t:

$$S(x_0, t) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{4}{(2n+1)\pi} \sin(\frac{(2n+1)\pi x_0}{L}) e^{-\frac{D\pi^2(2n+1)^2 t}{L^2}}$$
(B.2)

Il faut maintenant tenir compte du fait qu'une particule peut apparaître sur la facette : en supposant que ce processus est un processus de Poisson, la probabilité

^{1.} On rappelle que $S(x_0, T)$ est la probabilité de survie de la particule, placée en x_0 au temps t.

qu'une particule apparaisse sur la facette entre les temps t et t+dt est $\frac{dt}{\tau}e^{-\frac{t}{\tau}}$. Ainsi, la probabilité P d'avoir deux particules sur la facette, sachant que la première particule est partie du point x_0 au temps t = 0, est donnée par la formule:

$$P = \int_0^\infty \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} S(x_0, t) dt$$
(B.3)

Pour prendre en compte le fait que la particule qui monte peut venir de chacun des crans situés à l'extrémité de la facette, on pose : $\tau = \tau_3/2$. Ainsi, nous obtenons l'expression de $P(x_0)$:

$$P(x_0) = \frac{4\delta^2}{\pi} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{2n+1} \frac{\sin((2n+1)\chi)}{\delta^2 + (2n+1)^2}$$
(B.4)

où l'on a posé:

$$\delta^2 = \frac{2L^2}{D\pi^2 \tau_3} \tag{B.5}$$

$$\chi = \frac{\pi x_0}{L} \tag{B.6}$$

Nous poursuivons le calcul en utilisant la formule suivante tirée du Gradstein [119]:

$$\zeta(\delta, \chi) = \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\cos(k\chi)}{\delta^2 + k^2}$$
$$= \frac{\pi}{2\delta} \frac{\cosh(\delta(\pi - \chi))}{\sinh(\delta\pi)} - \frac{1}{2\delta^2}$$
(B.7)

qui donne par intégration puis soustraction des termes paires :

$$\sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{2n+1} \frac{\sin((2n+1)\chi)}{\delta^2 + (2n+1)^2} = \int_0^{\chi} \left[\zeta(\delta,\chi') - \frac{1}{4} \zeta(\delta/4, 2\chi') \right] d\chi'$$
(B.8)

En prenant $x_0 = 1$ dans la formule B.4 (la première particule sur la facette est en x = 1 au temps t = 0), le calcul conduit à l'expression de la probabilité Pd'avoir 2 particules sur une facette de longueur L, sachant qu'au temps t = 0, une particule est à une des extrémités de la facette :

$$P = 1 - \left[\frac{2\sinh(2\sqrt{\rho}(L-1))}{\sinh(2\sqrt{\rho}L)} - \frac{\sinh(2\sqrt{\rho}(L/2-1))}{\sinh(\sqrt{\rho}L)}\right]$$
(B.9)

Où $\rho = \frac{\tau_2}{\tau_3}$.

Le développement limité de B.9 au premier ordre, dans la limite des basses températures ($\rho \rightarrow 0$), conduit à l'expression :

$$P = 2\rho(L - 1) + o(\rho)$$
 (B.10)

Annexe C

Probabilité de collage de deux particules sur un facette de longueur L

Nous nous proposons dans cette partie de calculer la probabilité P_{Δ} que deux particules se rencontrent sur une facette de longueur L, sachant qu'au temps t = 0, une des particules est à l'abscisse x_0 , et l'autre à l'abscisse x = 1 (toutes les longueurs sont données en unité du pas du réseau). Les deux extrémités x = 0et x = L sont absorbantes. Ces deux particules effectuent chacune une marche aléatoire à une dimension avec un temps caractéristique τ_2 . On appelle x l'abscisse de la première particule, et y l'abscisse de la deuxième particule. La particule virtuelle de coordonnées (x,y) est aussi une particule brownienne. C'est sur cette dernière que nous allons raisonner par la suite. Au temps t = 0, cette particule se situe en $(x_0, 1)$, elle se déplace à l'intérieur d'un carré de côté L; la probabilité P_{Δ} recherchée est égale à la probabilité de trouver cette particule virtuelle sur la diagonale y = x du carré. On peut donc ne considérer le mouvement de cette particule que dans le triangle défini par : $0 \le x \le y \le L$, chaque côté du triangle étant absorbant. On appelle D(x, y) la probabilité qu'une particule virtuelle située en (x, y) au temps t = 0 quitte le triangle par la diagonale, V(x, y) la probabilité que cette particule le quitte par son côté vertical et enfin H(x, y) la probabilité qu'elle le quitte par le côté horizontal (voir figure C.I).

Nous utilisons ici une description continue : le problème discret nous semble réellement très difficile à résoudre. D, V et H sont solutions de l'équation de Laplace :

$$\Delta D(x,y) = 0 \quad \Delta V(x,y) = 0 \quad \Delta H(x,y) = 0 \tag{C.1}$$

Avec comme conditions aux limites :

$$D(x,x) = 1$$
 $D(x,0) = 0$ $D(0,y) = 0$ (C.2)

$$V(x,x) = 0$$
 $V(x,0) = 0$ $V(L,y) = 1$ (C.3)



FIG. C.I – Schéma du domaine où la particule virtuelle diffuse.

$$H(x, x) = 0 \quad H(x, 0) = 1 \quad H(0, y) = 0$$

pour $\forall x \in [0, L]$ et $\forall y \in [0, L]$ (C.4)

Et d'autre part, nous avons la relation :

$$D(x,y) + V(x,y) + H(x,y) = 1$$
 (C.5)

Il est certain que le marcheur aléatoire va finir par quitter le triangle. Au lieu de calculer directement D(x, y), nous allons calculer V(x, y) et H(x, y), et en déduire D(x, y) à partir de Eq. C.5.

Dans un premier temps, nous allons calculer les grandeurs $V_{\Box}(x, y)$ et $H_{\Box}(x, y)$ qui sont les probabilités qu'une particule brownienne située en (x, y) au temps t = 0 dans un carré à bords absorbants quitte ce carré respectivement par le côté x = L et y = 0. Nous avons donc les équations :

$$\Delta V_{\Box}(x,y) = 0 \quad \Delta H_{\Box}(x,y) = 0 \tag{C.6}$$

avec les conditions aux limites :

$$V_{\Box}(x,L) = 0 \quad V_{\Box}(x,0) = 0 \tag{C.7}$$

$$V_{\Box}(0,y) = 0 \quad V_{\Box}(L,y) = 1$$
 (C.8)

$$H_{\Box}(L,y) = 0 \quad H_{\Box}(0,y) = 0$$
 (C.9)

$$H_{\Box}(x,0) = 1$$
 $H_{\Box}(x,L) = 0$ (C.10)

pour $\forall x \in [0, L]$ et $\forall y \in [0, L]$

La solution de ces équations est obtenue en séparant les variables x et y:

$$H_{\Box}(x,y) = \frac{4}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\sin \frac{(2m+1)\pi x}{L}}{2m+1} \frac{\sinh \frac{(2m+1)\pi (L-y)}{L}}{\sinh (2m+1)\pi}$$
(C.11)

$$V_{\Box}(x,y) = \frac{4}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\sin\frac{(2m+1)\pi y}{L}}{2m+1} \frac{\sinh\frac{(2m+1)\pi x}{L}}{\sinh(2m+1)\pi}$$
(C.12)

On peut maintenant déduire les valeurs de V(x, y) et H(x, y) de notre problème initial par superposition des solutions (Eq. C.11 et Eq. C.12) afin d'imposer les conditions V(x, x) = 0 et H(x, x) = 0:

$$V(x,y) = V_{\Box}(x,y) - V_{\Box}(y,x)$$
(C.13)

$$H(x,y) = H_{\Box}(x,y) - H_{\Box}(y,x)$$
 (C.14)

Ainsi, on en déduit des équations C.5, C.13, C.14, C.11 et C.12, l'expression de $D(x_0, 1)$:

$$\begin{split} D(x_0,1) &= 1 \\ &-\frac{4}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \quad \frac{\sin\frac{(2m+1)\pi}{L}}{2m+1} \left[\frac{\sinh\frac{(2m+1)\pi x_0}{L} - \sinh\frac{(2m+1)\pi(L-x_0)}{L}}{\sinh(2m+1)\pi} \right] \\ &-\frac{4}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \quad \frac{\sin\frac{(2m+1)\pi x_0}{L}}{2m+1} \left[\frac{\sinh\frac{(2m+1)\pi(L-1)}{L} - \sinh\frac{(2m+1)\pi}{L}}{\sinh(2m+1)\pi} \right] \end{split}$$

Cette expression nous donne la grandeur cherchée, mais elle n'est pas utilisable directement puisque la valeur de x_0 n'est pas connu a priori. Nous allons donc moyenner la valeur de $D(x_0, 1)$ sur la densité de probabilité $P(x_0)$ d'avoir la valeur x_0 . Nous obtenons alors la valeur recherchée de P_{Δ} :

$$P_{\Delta} = \int_{0}^{L} D(x_{0}, a) P(x_{0}) dx_{0}$$
 (C.15)

Nous sommes capable d'effectuer le calcul exact de l'expression de $P(x_0)$. Malheureusement, après intégration de l'équation C.15, on est incapable d'obtenir une forme simple qui ne soit pas sous forme de série. Nous faisons donc l'approximation suivante: dans la limite des basses températures, la particule située sur la face a diffusé pendant un temps environ τ_3 avant que la deuxième particule n'apparaisse sur la facette. τ_3 est un temps très grand comparé au temps moyen que la particule mettrait pour traverser la facette (proportionnel à τ_2), donc nous pouvons supposer que dans une bonne approximation, la probabilité $P(x_0)$ est stationnaire, et nous ne tiendrons compte que du premier terme (normalisé):

$$P(x_0) = \frac{\pi}{2L} \sin \frac{\pi x_0}{L} \tag{C.16}$$

L'intégration C.15 devient alors plus facile, et nous obtenons :

$$P_{\Delta} = 1 - \frac{\sinh \frac{\pi(L-a)}{L} - \sinh \frac{\pi a}{L}}{\sinh \pi}$$
(C.17)

$$= \left(\frac{\cosh \pi + 1}{\sinh \pi}\right) \frac{\pi a}{L} - \frac{\pi^2 a^2}{2L^2} + o(1/L^2)$$
(C.18)

où, dans Eq. C.18, nous avons effectué un développement limité au deuxième ordre en 1/L. On retiendra de ce calcul:

$$P_{\Delta} = \lambda \frac{1}{L} + o(1/L^2) \tag{C.19}$$

avec
$$\lambda = \left(\frac{\cosh \pi + 1}{\sinh \pi}\right) \pi \approx 3.42$$
 (C.20)

 P_{Δ} est proportionnel à 1/L.

Nous pouvions prévoir dès le début du calcul que la probabilité P_{Δ} se comportait comme 1/L. En effet, la probabilité qu'une particule placée en x = 1atteigne le point x = L/2 est 2/L. Or typiquement, pour que les deux particules se rencontrent, il faut que la particule placée en x = 1 atteigne un point à une distance de l'ordre de L: la probabilité que les deux particules se rencontrent varie donc comme 1/L.

Annexe D

Temps moyen pour quitter l'état 2

Dans cette partie, nous proposons de calculer le temps moyen $\langle \tau \rangle$ nécessaire au système pour quitter l'état 2, c'est-à-dire le temps moyen qui s'écoule pour, soit que deux particules sur une facette de longueur L à bords absorbants se rencontrent, soit que l'une d'elles disparaisse. En utilisant la description de l'appendice C, le temps $\langle \tau \rangle$ est le temps moyen que met la particule virtuelle à quitter le triangle. Cette particule est toujours située en $(x_0, 1)$ au temps t = 0et une nouvelle fois, l'unité de longueur est le pas du réseau. Soit $S(x_0, y_0, t)$ la probabilité de survie d'une particule : c'est la probabilité qu'une particule partie en (x_0, y_0) au temps t = 0 soit encore dans le triangle au temps t. Le temps moyen $\langle \tau(x_0, y_0) \rangle$ que cette particule reste dans le triangle est :

$$< au(x_0, y_0) > = \int_0^\infty S(x_0, y_0, t) dt$$
 (D.1)

Introduisons la quantité $P_{\Delta}(x, y, x_0, y_0, t)$, la probabilité qu'une particule située en (x_0, y_0) au temps t = 0 soit en (x, y) au temps t; il vient alors :

$$S(x_0, y_0, t) = \iint_{\Delta} P_{\Delta}(x, y, x_0, y_0, t) dx dy$$
(D.2)

Enfin, nous nous intéressons à la valeur de $\langle \tau(x_0, 1) \rangle$ puisque l'on sait où est située notre particule au temps t = 0. Mais comme dans l'appendice C, nous ne connaissons pas la valeur de x_0 , si bien qu'il faut une nouvelle fois moyenner la valeur de $\langle \tau(x_0, 1) \rangle$ à partir de la distribution $P(x_0)$ donnée par l'équation C.16:

$$\langle \tau \rangle = \int_0^L P(x_0) \langle \tau(x_0, 1) \rangle dx_0$$
 (D.3)

Par conséquent, le temps < τ > recherché s'écrit :

$$\langle \tau \rangle = \int_0^L \int_0^\infty \iint_{\Delta} P(x_0) P_{\Delta}(x, y, x_0, 1, t) dx dy dt dx_0 \tag{D.4}$$

Il ne nous reste plus qu'à calculer la valeur de $P_{\Delta}(x, y, x_0, 1, t)$. Comme dans l'appendice C, nous utilisons le théorème de superposition :

$$P_{\Delta}(x, y, x_0, 1, t) = P_{\Box}(x, y, x_0, 1, t) - P_{\Box}(x, y, 1, x_0, t)$$
(D.5)

Où $P_{\Box}(x, y, x_0, 1, t)$ est solution de l'équation de diffusion avec pour conditions aux limites :

La solution s'obtient par séparation des variables (x, y), et l'on trouve:

$$P_{\Box}(x, y, x_0, 1, t) = \frac{4}{L^2} \sum_{m,n=1}^{\infty} \sin \frac{m\pi x_0}{L} \sin \frac{n\pi}{L} \sin \frac{m\pi x}{L} \sin \frac{m\pi y}{L} e^{-\frac{D(m^2 + n^2)\pi^2 t}{L^2}}$$
(D.6)

Nous obtenons $\langle \tau \rangle$ en utilisant les équations D.5 et D.6 pour intégrer l'équation D.4: nous intégrons d'abord sur x_0 , ensuite sur x et y, et enfin sur t. Il vient :

$$<\tau>=\frac{L^2}{D\pi^3}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{1+4k^2}\sin\frac{2k\pi}{L}\left[\frac{2}{k}-\frac{1}{k(2k+1)}\right]$$
 (D.7)

Nous nous contentons du seul premier terme quand L est grand : $L \to \infty$. Considérons la fonction f(u) définie par :

$$f(u) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{1+4k^2} \sin(ku) \left[\frac{2}{k} - \frac{1}{k(2k+1)}\right]$$
(D.8)

est une fonction normalement convergente (au sens mathématique), donc nous pouvons en donner facilement sa dérivée :

$$\frac{df(u)}{du} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{1+4k^2} \cos(ku) \left[2 - \frac{1}{(2k+1)}\right]$$
(D.9)

$$\stackrel{u \to 0}{\longrightarrow} \quad \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{1+4k^2} \left[2 - \frac{1}{(2k+1)} \right] \tag{D.10}$$

Car $\frac{df(u)}{du}$ est aussi une fonction normalement convergente. Un développement limité $\frac{df(u)}{du}$ donnerait un deuxième terme d'ordre au moins u^2 . Le premier terme du développement de $\langle \tau \rangle$ s'obtient en réintégrant l'équation D.10 et en la réinjectant dans l'équation D.7:

$$<\tau>=\frac{2L}{D\pi^2}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{1+4k^2}\left[2-\frac{1}{(2k+1)}\right]+O(1/L)$$
 (D.11)

Nous retiendrons donc que <
 τ > est proportionnel à L (à une erreur près d'ordr
e1/L):

$$\langle \tau \rangle = \kappa L \tau_2$$
 (D.12)

avec
$$\kappa = \frac{4}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{1+4k^2} \left[2 - \frac{1}{(2k+1)} \right] \approx 0.2888$$
 (D.13)

Il n'est pas surprenant d'obtenir un temps $\langle \tau \rangle$ proportionnel à L. En effet, une particule sur une facette de longueur L y reste un temps moyen $L\tau_2$ si elle est partie du point x = 1. Dans le cas présent, soit les particules se rencontrent, ce qui demandera un temps de l'ordre de $L\tau_2$ (temps pour que la particule placée en x = 1 au temps t = 0 atteigne un point à une distance de l'ordre de L), soit l'une d'elles disparaît ce qui demandera aussi un temps de l'ordre de $L\tau_2$.

ANNEXE D. TEMPS MOYEN POUR QUITTER L'ÉTAT 2

118

Annexe E

Calcul du temps $t_{p,q,\alpha}$

Nous proposons ici de calculer le temps moyen $t_{p,q,\alpha}$ nécessaire pour passer de l'état *i* à l'état *i* + 1 (pour *i* \geq 3), en supposant que la distance moyenne entre le point émissif de particules et le germe de nucléation est L/2. Ce temps peut s'évaluer facilement à l'aide d'une chaîne de Markov, en considérant les états suivants :

- état 0 : aucune particule n'a été émise.
- état 1 : une particule a été émise : elle se trouve à l'abscisse x=1.
- état 2 : la particule émise se trouve à l'abscisse x=2.
- . . .
- état k : la particule émise se trouve à l'abscisse x=k.

L'état L/2 est absorbant. Nous discrétisons le temps : l'unité de temps est τ_2 . Les quantités p_i, q_i et α_i (définies de la même manière que dans la section 3.3.2) sont alors données par :

$$p_i = 1/2 \tag{E.1}$$

$$\alpha_i = 0 \tag{E.2}$$

$$q_i = 1/2 \tag{E.3}$$

avec
$$i \ge 1$$

Pour calculer p_0 et α_0 , on sait que le temps réel pour qu'une particule quitte un cran est τ_3 ; pour tenir compte du fait qu'il y a deux crans à chaque extrémité de la facette, chacun pouvant contribuer à l'accroissement du germe situé au milieu de la facette, on prendra $\tau_3/2$ comme le temps pour quitter l'état 0, d'où :

$$p_0 = 2\rho \tag{E.4}$$

$$\alpha_0 = 1 - 2\rho \tag{E.5}$$



FIG. E.I – Chaîne de Markov permettant de déterminer le temps $t_{p,q,\alpha}$.

Le diagramme de la chaîne de Markov est donné par la figure E.I.

En appelant n_i le temps moyen pour aller de l'état i à l'état absorbant L/2, on a:

$$n_0 = 1 + \alpha_0 n_0 + p_0 n_1 \tag{E.6}$$

$$n_k = 1 + 1/2n_{k-1} + 1/2n_{k+1}$$
 (E.7)

avec
$$k \ge 1$$
 (F.8)

$$n_{L/2} = 0 \tag{E.8}$$

En sommant l'équation E.7 de k = 1 à j, puis de j = 1 à L/2 - 1 et en utilisant l'équation E.8, on obtient :

$$n_1 = \frac{L-2}{L}n_0 + \frac{L-2}{2}$$
(E.9)

En utilisant l'équation E.6, on trouve:

$$n_0 = \frac{L}{2p_0} + \frac{L(L-2)}{4} \tag{E.10}$$

En repassant au temps réel, on obtient finalement le temps $t_{p,q,\alpha}$ désiré :

$$t_{p,q,\alpha} = \frac{L}{4}\tau_3 + \frac{L(L-2)}{4}\tau_2$$
(E.11)

Annexe F

Calcul de n_0

Nous établissons dans cette annexe la formule donnant n_0 en fonction des paramètres p_i, q_i et α_i .

Dans un premier temps, nous nous occupons des n_i avec i > 0. A partir de l'équation 3.28, sachant que p = q, on a:

$$(n_{k+1} - n_k) = (n_k - n_{k-1}) - 1/p$$
(F.1)

En sommant cette expression de k = 4 à j, puis de j = 4 à l, il vient :

$$(l-1)n_3 = (l-2)n_2 + 1/p(\frac{(l-2)(l-1)}{2})$$
 (F.2)

Nous avons utilisé ici le fait que $n_{l+1} = 0$. En insérant ce résultat dans l'équation 3.27, nous obtenons n_2 comme fonction de n_1 , puis en réinjectant de nouveau cette relation dans l'équation 3.26, nous trouvons finalement :

$$n_1 (1 - \alpha_1 - p_1 B) = 1 + p_1 A + q_1 n_0$$
 (F.3)

avec:

$$A = \frac{1 + \frac{p_2}{p} \frac{l-2}{2}}{1 - \alpha_2 - p_2 \frac{l-2}{l-1}}$$
(F.4)

$$B = \frac{q_2}{1 - \alpha_2 - p_2 \frac{l-2}{l-1}} \tag{F.5}$$

Occupons-nous maintenant des n_i avec i < 0. Soit $m_j = n_{-j}$ pour tout j. En sommant l'équation 3.22 de j à z - 1, il vient :

$$m_z - m_{z-1} = m_j - m_{j-1} - \frac{z-j}{p^*}$$
 (F.6)

Or l'équation 3.21 s'écrit : $m_l - m_{l-1} = 1/2p^*$. En prenant z = l et j = 3 dans la formule F.6, et en utilisant cette dernière relation, nous trouvons :

$$m_3 - m_2 = \frac{l-3}{p^*} + \frac{1}{2p^*}$$
(F.7)

Puis en utilisant les équations 3.23 et 3.24, il vient :

$$n_{-1} = \frac{1}{q_1^*} + \frac{p_1^*}{q_1^* q_2^*} + \frac{p_1^* p_2^*}{q_1^* q_2^* p^*} (l - 5/2) + n_0.$$
(F.8)

Finalement, nous tirons la valeur de n_0 des équations 3.25, F.3 et F.8 :

$$p_{0}\left(1 - \frac{q_{1}}{1 - \alpha_{1} - p_{1}B}\right)n_{0} = 1 + p_{0}\frac{1 + p_{1}A}{1 - \alpha_{1} - p_{1}B} + q_{0}\left(\frac{1}{q_{1}^{*}} + \frac{p_{1}^{*}}{q_{1}^{*}q_{2}^{*}} + \frac{p_{1}^{*}p_{2}^{*}}{q_{1}^{*}q_{2}^{*}p^{*}}(l - 5/2)\right)$$
(F.9)

Puis en utilisant les différentes équations [3.9-3.20], et en effectuant un développement limité en ρ , nous obtenons :

$$A = \frac{L}{4\rho} \frac{(l-1)(l-2)}{(\frac{L}{\lambda}-1)(l-1)+1} + \frac{\frac{\kappa}{\lambda}L^2(l-1) + \frac{L(L-2)(l-2)(l-1)}{4}}{(\frac{L}{\lambda}-1)(l-1)+1} + o(1)$$

$$B = 1 - \frac{1}{(\frac{L}{\lambda}-1)(l-1)+1}$$

Puis:

$$n_{0} = \frac{1}{\rho^{2}} \frac{(L+2l)}{4L(L-1)} \left[(\frac{L}{\lambda} - 1)(l-1) + 1 \right] +O(1/\rho)$$
(F.10)

Nous n'avons ici donné que le premier terme du développement de n_0 : nos calculs nous permettent d'aller jusqu'à l'ordre ρ^0 , mais les formules sont alors trop volumineuses et peu significatives. Pour cette raison, nous ne les avons pas mentionnées ici.

En retournant au temps réel, nous trouvons finalement la valeur du temps $\tau(L,l)$:

$$\tau(L,l) = \frac{\tau_3^2}{\tau_2} \frac{(L+2l)}{4L(L-1)} \left[(\frac{L}{\lambda} - 1)(l-1) + 1 \right] + O(\tau_3)$$
(F.11)

Annexe G

Calcul des modules d'Young et de Poisson pour un cristal bidimensionnel triangulaire

Nous établissons ici les formules donnant les modules d'Young et de Poisson d'un cristal triangulaire bidimensionnel.

Supposons que l'on applique à un tel cristal une déformation horizontale u_{xx} . Les longueurs des liaisons horizontales se modifient, alors que les longueurs des liaisons obliques restent inchangées (seul l'angle entre les liaisons est modifié). La figure G.I présente une partie du réseau déformé.



FIG. G.I – Schéma des liaisons entre atomes après déformation. r_0 est la distance qui minimise le potentiel interatomique et r_1 la distance imposée par la présence de la force \vec{F} .

G.1 Calcul du module d'Young

Nous allons par la suite raisonner sur une seule couche du matériau. L'énergie potentielle de cette couche est donnée par :

$$E_p = \sum U(r) = nU(r_1) \tag{G.1}$$

Où U(r) est le potentiel Lennard-Jones donné par la formule 6.2, n le nombres de liaisons dans la couche considérée : $n = L/r_1$, et r_1 la distance entre atomes. La force \vec{F} est donnée par :

$$\vec{F}(r) = -\vec{\nabla}E_p = -\frac{\partial E_p}{\partial L}\vec{u_x} = -\frac{\partial U(r)}{\partial r}\vec{u_x}$$
(G.2)

De plus, on peut écrire la relation :

$$\vec{F}(r_1) = \vec{F}(r_0) + \frac{\partial \vec{F}(r)}{\partial r}(r_1 - r_0) + o(r_1 - r_0)$$
(G.3)

Où $\vec{F}(r_0)$ est égale à 0 puisqu'on est alors à la distance d'équilibre. D'autre part, F peut s'écrire sous forme d'une pression¹: F = -pa où a est la distance entre couches. En utilisant les formules G.2 et G.3, il vient alors :

$$pa = \frac{\partial^2 U(r_0)}{\partial r^2} (r_1 - r_0) \tag{G.4}$$

Or il est facile d'établir que : $u_{xx} = \frac{r_1 - r_0}{r_0}$; en utilisant la définition du module d'Young $p = Eu_{xx}$, il vient :

$$E = \frac{r_0}{a} \frac{\partial^2 U(r_0)}{\partial r^2} \tag{G.5}$$

En utilisant la formule 6.2 et en calculant $a = \frac{\sqrt{3}}{2}r_0$ (distance à l'équilibre), il vient :

$$E = \frac{144}{\sqrt{3}\sqrt[3]{2}} \frac{\epsilon}{\sigma^2} \tag{G.6}$$

Où nous avons utilisé la relation:

$$2\sigma^6 = r_0^6 \tag{G.7}$$

 σ étant le facteur intervenant dans la formule 6.2.

^{1.} Comme nous nous plaçons dans un espace à deux dimensions, une pression est homogène à une force divisée par une longueur.

G.2 Calcul du coefficient de Poisson

Pour calculer le coefficient de Poisson, il suffit de calculer le rapport entre la déformation verticale du système et sa déformation horizontale:

$$r_0 u_{yy} = a' - a = \sqrt{r_0^2 - \frac{r_1^2}{4}} - \frac{\sqrt{3}}{2}r_0$$
 (G.8)

$$=\sqrt{r_0^2 - \frac{(r_0 + r_0 u_{xx})^2}{4} - \frac{\sqrt{3}}{2}r_0}$$
(G.9)

Où a' est la distance entre plans hors d'équilibre.

En effectuant un développement limité pour les faibles déformations, il vient:

$$r_0 u_{yy} = \frac{\sqrt{3}}{2} r_0 \left[1 - \frac{u_{xx}}{3} \right] - \frac{\sqrt{3}}{2} r_0$$
 (G.10)

$$= -\frac{r_0}{2\sqrt{3}}u_{xx}$$
 (G.11)

L'expression du coefficient de Poisson est donc :

$$\nu = \frac{1}{2\sqrt{3}} \simeq 0.29$$
 (G.12)

Annexe H

Elasticité linéaire en 2 dimensions et calcul des interactions

H.1 Loi de l'élasticité linéaire en 2 dimensions

Un développement bidimensionnel analogue à celui effectué dans le livre de Landau [103] permet d'obtenir les lois de l'élasticité linéaire en 2 dimensions. Il suffit pour cela de réécrire l'énergie libre d'un corps déformé :

$$F = \frac{\lambda}{2}(u_{xx} + u_{yy})^2 + \mu(u_{xx}^2 + u_{yy}^2 + u_{xy}^2 + u_{yx}^2)$$
(H.1)

Où λ et μ sont les coefficient s de Lamé, u_{ij} les composantes du tenseur des déformations. Nos noterons σ_{ij} les composantes du tenseur des contraintes. Sachant que $\sigma_{ik} = \frac{\partial F}{\partial u_{ik}}$ et en posant :

$$\nu = \frac{\lambda}{\lambda + 2\mu} \tag{H.2}$$

$$E = \frac{4\mu(\lambda + \mu)}{\lambda + 2\mu} \tag{H.3}$$

Où ν et E sont respectivement le coefficient de Poisson et le module d'Young du matériau, nous obtenons les lois de l'élasticité linéaire en deux dimensions :

$$\sigma_{ik} = \frac{E}{1+\nu} \left(u_{ik} + \frac{\nu}{1-\nu} \delta_{ik} u_{ll} \right) \tag{H.4}$$

$$u_{ik} = \frac{1}{E} \left((1+\nu)\sigma_{ik} - \delta_{ik}\nu\sigma_{ll} \right)$$
(H.5)

<u>Remarque</u>: Les équations H.2 et H.3 sont en fait établies de la manière suivante. Nous calculons les composantes du tenseur des contraintes en fonction de



FIG. H.I – Schéma de l'île considérée dans les calculs. Cette figure permet de définir les variables que nous utiliserons au cours du calcul.

 λ, μ et des u_{ij} , puis nous appliquons une déformation uniaxiale uniforme u_{xx} à un matériau donné rectangulaire. Nous déterminons le coefficient de Poisson ν par la formule $u_{yy} = -\nu u_{xx}$ et le module d'Young par la formule $\sigma_{xx} = Eu_{xx}$.

H.2 Calcul des interactions entre îles

Nous allons dans cette partie établir la relation 6.11. Pour ce faire, considérons l'île donnée par la figure H.I de largeur l, de hauteur h et située en x = 0. Calculons le déplacement des atomes de la surface du substrat à une distance L_x . D'après la fonction de Green [103] d'un demi-espace en trois dimensions, nous tirons l'expression (utile) de la fonction de Green d'un demi-plan infini dans un espace bidimensionnel par intégration sur une variable:

$$u_x = \frac{1}{\pi E_s} F_x ln(L_x - x_0)$$
(H.6)

 u_x est le déplacement des atomes au point L_x causé par la densité de force $F_x \delta(x - x_0)$.

Appliquons cette formule à notre système. Le déplacement des atomes en x est alors donné par :

$$u_{x} = \frac{1}{\pi E_{s}} \left[\int_{-l/2-a/2}^{-l/2+a/2} \sigma_{0} tan(\phi) ln(L_{x} - x_{0}) dx_{0} - \int_{+l/2-a/2}^{+l/2+a/2} \sigma_{0} tan(\phi) ln(L_{x} - x_{0}) dx_{0} \right]$$
(H.7)
$$= \frac{1}{\pi E_{s}} \sigma_{0} tan(\phi) \left[L_{x} \ln \frac{L_{x}^{2} - (l/2 + a/2)^{2}}{L_{x}^{2} - (l/2 - a/2)^{2}} + l/2 \ln \frac{(l/2)^{2} - (L_{x} + a/2)^{2}}{(l/2)^{2} - (L_{x} - a/2)^{2}} + a/2 \ln \frac{(a/2)^{2} - (L_{x} + l/2)^{2}}{(a/2)^{2} - (L_{x} - l/2)^{2}} \right]$$
(H.8)

La valeur de σ_0 s'obtient à partir de l'équation H.4. En imposant $u_{xx} = m_0$ et aucune contrainte sur l'axe vertical $\sigma_{yy} = 0$, nous avons alors $u_{zz} = -\nu u_{xx}$ et il vient $\sigma_0 = \sigma_{xx} = Em_0$.

 u_{xx} s'obtient en dérivant u_x dans l'équation H.8 par rapport à $L_x\colon$

$$u_{xx} = \frac{E_l}{\pi E_s} m_0 tan(\phi) \ln \frac{L_x^2 - (l/2 + a/2)^2}{L_x^2 - (l/2 - a/2)^2} + \frac{2L_x^2}{L_x^2 - (l/2 + a/2)^2} - \frac{2L_x^2}{L_x^2 - (l/2 - a/2)^2} + l/2 \left[\frac{2(L_x + a/2)}{(x + a/2)^2 - (l/2)^2} - \frac{2(L_x - a/2)}{(L_x - a/2)^2 - (l/2)^2} \right] + a/2 \left[\frac{2(L_x + l/2)}{(L_x + l/2)^2 - (a/2)^2} - \frac{2(L_x - l/2)}{(L_x - l/2)^2 - (a/2)^2} \right]$$
(H.9)

130

Bibliographie

- [1] G. Wulff, Z. Kristallogr. **34**, 449 (1901).
- [2] F. C. Franck, dans Growth and Perfection of crystals, édité par R. H. Doremus, B. W. Roberts, et D. Turnbull (Wiley, New York, 1958), pp. 411-419.
- [3] A. A. Chernov, Sov. Phys. Crystallogr. 7, 728 (1963).
- [4] P. Nozières, dans Solids far from equilibrium, édité par C. Godrèche (Cambridge University Press, Cambridge, 1992), p. 1.
- [5] P. Jensen, Rev. Mod. Phys. 71, 1695 (1999), et références incluses.
- [6] P. Mélinon et coll., Int. J. Mod. Phys. B 9, 339 (1995).
- [7] A. Perez *et coll.*, J. Phys. D **30**, 709 (1997).
- [8] D. Besson, thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2000.
- [9] L. Bardotti, thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 1995.
- [10] G. Fuchs *et coll.*, Phys. Rev. B **44**, 3926 (1991).
- [11] C. Bréchignac *et coll.*, Z. Phys. D **40**, 515 (1997).
- [12] B. Yoon, thèse de doctorat, Université d'Orsay, 1997.
- [13] C. R. Henry, Surf. Sci. Reports **31**, 231 (1998).
- [14] P. Deltour, thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 1998.
- [15] M. A. Herman et H. Sitter, Molecular Beam Epitaxy (Springer, Berlin, 1989).
- [16] A. Y. Cho, Molecular Beam Epitaxy (American institute of Physics, New York, 1994).
- [17] M. Lagally, Phys. Today 46, 24 (1993), et références incluses.
- [18] J. Villain, A. Pimpinelli, L. H. Tang, et D. E. Wolf, J. Phys I 2, 2107 (1992).

- [19] A. Pimpinelli et J. Villain, Physics of Crystal Growth (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
- [20] P. Jensen *et coll.*, Phys. Rev. B **50**, 15316 (1994).
- [21] J. J. Métois et J. C. Heyraud, J. Crystal Growth 57, 487 (1982).
- [22] H. Graoui, S. Giorgio, et C. R. Henry, Surf. Sci. 417, 350 (1998).
- [23] M. Eßer, K. Morgenstern, G. Rosenfeld, et G. Comsa, Surf. Sci. 402-404, 341 (1998).
- [24] D. C. Schlößer *et coll.*, Surf. Sci. **465**, 19 (2000).
- [25] C. R. Stoldt *et coll.*, Phys. Rev. Lett. **81**, 2950 (1998).
- [26] R. C. Jaklevic et L. Elie, Phys. Rev. Lett. **60**, 120 (1988).
- [27] W. W. Mullins, J. Appl. Phys. 28, 333 (1957).
- [28] W. W. Mullins, J. Appl. Phys. **30**, 77 (1959).
- [29] C. Herring, Phys. Rev. 82, 87 (1951).
- [30] C. Herring, dans Structure and Properties of Solid Surfaces, édité par R. G. Gomer et C. S. Smith (University of Chicago Press, Chicago, 1953), p. 143.
- [31] F. A. Nichols et W. W. Mullins, J. Appl. Phys. 36, 1826 (1965).
- [32] F. A. Nichols, J. Appl. Phys. **37**, 2805 (1966).
- [33] M. Ozdemir et A. Zangwill, Phys. Rev. B 42, 5013 (1990).
- [34] A. Rettori et J. Villain, J. Phys. 49, 257 (1988).
- [35] J. Villain, Europhys. Lett. 2, 531 (1986).
- [36] J. Villain et F. Lançon, C. R. Acad. Sci. Paris **309**, 647 (1989).
- [37] P. Politi et J. Krug, Surf. Sci. **446**, 89 (2000).
- [38] A. W. Searcy et J. W. Bullard, J. Am. Ceram. Soc 77, 2314 (1994).
- [39] J. Villain, C. R. Acad. Sci. Paris **309**, 517 (1989).
- [40] F. Lançon et J. Villain, dans Kinetics of ordering and growth at surfaces, édité par M. G. Lagally (Plenum Press, New York, 1990), p. 369.
- [41] H. Spohn, J. Phys. I France **3**, 69 (1993).

- [42] W. C. Carter, A. R. Roosen, et J. W. Cahn, Acta Metall. Mat. 43, 4309 (1995).
- [43] W. Selke et P. M. Duxbury, Z. Phys B **94**, 311 (1994).
- [44] H. Shao, S. Liu, et H. Metiu, Phys. Rev. B 51, 7827 (1995).
- [45] X. Yu et P. M. Duxbury, Phys. Rev. B 52, 2102 (1995).
- [46] H. Zhu et R. S. Averback, Philos. Mag. Lett. **73**, 27 (1996).
- [47] L. Lewis, J.-L. Barrat, et P. Jensen, Phys. Rev. B 56, 2248 (1997).
- [48] V. A. Shchukin et D. Bimberg, Rev. Mod. Phys. **71**, 1125 (1999).
- [49] P. Politi et coll., Phys. Reports **324**, 271 (2000).
- [50] B. G. Levi, Phys. Today 46, 22 (1996).
- [51] J. Tersoff et R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. **70**, 2782 (1993).
- [52] I. Daruka et A.-L. Barabási, Phys. Rev. Lett. **79**, 3708 (1997).
- [53] A.-L. Barabási, Appl. Phys. Lett. **70**, 2565 (1997).
- [54] J. Lapujoulade, Surf. Sci. Reports 20, 191 (1994), et références incluses.
- [55] A. Bogicevic, J. Strömquist, et B. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. 81, 637 (1998).
- [56] R. L. Schwoebel, J. Appl. Phys. 40, 614 (1969).
- [57] R. L. Schwoebel et E. J. Shipsey, J. Appl. Phys. 37, 3682 (1966).
- [58] J. Villain, J. Phys. I **1**, 19 (1991).
- [59] N. Metropolis et S. Ulam, J. Am. stat. Ass. 44, 335 (1949).
- [60] A. B. Bortz, M. H. Kalos, et J. L. Lebowitz, J. Comp. Phys. 17, 10 (1975).
- [61] A. F. Voter, Phys. Rev. B **34**, 6819 (1986).
- [62] H. C. Kang et W. H. Weinberg, J. Chem. Phys. **90**, 2824 (1989).
- [63] Y. T. Lu et H. Metiu, Surf. Sci. **245**, 150 (1991).
- [64] L. Bardotti *et coll.*, Phys. Rev. Lett. **74**, 4694 (1995).
- [65] C. Misbah et A. Valance, (non publié).
- [66] J. Krug, H. T. Dobbs, et S. Majaniemi, Z. Phys. B 97, 281 (1995).

- [67] W. K. Burton, N. Cabrera, et F. Frank, Phil. Trans. Roy. Soc. 243, 299 (1951).
- [68] J. Langer, dans *Solids far from equilibrium*, édité par C. Godrèche (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [69] A. Ruegg, *Processus stochastiques* (Presses Polytechniques Romandes, Lausanne, 1989).
- [70] P. Deltour, J.-L. Barrat, et P. Jensen, Phys. Rev. Lett. 78, 4597 (1997).
- [71] R. Kern, G. L. Laye, et J. J. Métois, dans Current Topics in materials Science (North Holland, New York, 1979), Vol. 3, Chap. 3.
- [72] A. Zangwill, *Physics at surface* (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).
- [73] S. Balibar et B. Castaing, Surf. Sci. Reports 5, 87 (1985).
- [74] H. V. Beijeren et I. Nolden, dans Structure and Dynamics of Surface II, édité par W. Schommers et P. von Blanckenhagen (Springer, Berlin, 1987), Vol. 43.
- [75] J. D. Weeks, dans Ordering in strongly fluctuating condensed matter, édité par T. Rist (Plenum press, New York, 1980), pp. 293–317.
- [76] P. Nozières et F. Gallet, J. Phys. 48, 353 (1987).
- [77] P. E. Wolf, F. Gallet, S. Balibar, et E. Rolley, J. Phys. 46, 1987 (1985).
- [78] L. Landeau et E. Lifchitz, dans Physique Statitique, 2ème éd. (Mir, Moscou, 1984), § 162.
- [79] D. Chandler, Introduction to Modern Statistical Mechanics (Oxford University Press, New York, 1987).
- [80] W. W. Mullins et G. S. Rohrer, J. Am. Ceram. Soc. 83, 241 (2000).
- [81] H. J. Leamy et J. H. Gilmer, J. Cryst. Growth **24/25**, 499 (1974).
- [82] W. J. Shugard, J. D. Weeks, et J. H. Gilmer, Phys. Rev. Lett. 41, 1399 (1978).
- [83] H. van Beijeren, Phys. Rev. Lett. **38**, 993 (1977).
- [84] J. D. Weeks et J. Gilmer, dans Advances in Chemistry and Physics (Wiley, New York, 1979), Vol. 40, p. 157.
- [85] L. Bardotti et coll., Appl. Surf. Sci. 164, 52 (2000), et références incluses.

- [86] L. Bardotti, (communication privée).
- [87] J. Eggers, Phys. Rev. Lett. 80, 2643 (1998).
- [88] J. Tersoff et F. K. Legoues, Phys. Rev. Lett. 72, 3570 (1994).
- [89] M. A. Grinfeld, Dolk. Acad. Nauk SSSR 290, 1358 (1986), [Sov. Phys. Dolk. 31, 831 (1986)].
- [90] D. J. Srolovitz, Acta metall. **37**, 621 (1989).
- [91] B. J. Spencer, P. W. Voorhees, et S. H. Davis, Phys. Rev. Lett. 67, 3696 (1991).
- [92] S. Guha, A. Madhukar, et K. C. Rajkumar, Appl. Phys. Lett. 57, 2110 (1990).
- [93] Y. W. Mo, E. Savage, B. S. Swartzentruber, et M. G. Lagally, Phys. Rev. Lett. 65, 1020 (1990).
- [94] R. Loo et coll., soumis à J. Appl. Phys. (2001).
- [95] A. Solere, thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon, 1999.
- [96] F. M. Ross, R. M. Tromp, et M. C. Reuter, Science **286**, 1931 (1999).
- [97] C. Priester et M. Lannoo, Phys. Rev. Lett. **75**, 93 (1995).
- [98] L. G. Wang, P. Kratzer, M. Scheffler, et N. Moll, Phys. Rev. Lett. 82, 4042 (1999).
- [99] V. A. Shchukin, N. N. Ledentsov, P. S. Kop'ev, et D. Bimberg, Phys. Rev. Lett. 75, 2968 (1995).
- [100] S. Lee *et coll.*, Phys. Rev. Lett. **81**, 3479 (1998).
- [101] P. R. Kratzer, M. Rabe, et F. Henneberger, Phys. Rev. Lett. 83, 239 (1999).
- [102] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, et W. T. Vetterling, Numerical recipies (Cambridge University Press, Cambridge, 1986).
- [103] L. D. Landau et E. M. Lifshitz, Theory of elasticity (Pergamon Press, Oxford, 1986).
- [104] N. I. Muskhelishvili, Some basic problems of the mathematical theory of elasticity, 4ème éd. (P. Nordhooff, Gronigen, the netherlands, 1963).
- [105] R. Kern et P. Müller, Surf. Sci. **392**, 103 (1997).

- [106] P. Müller et R. Kern, J. Crystal Growth **193**, 257 (1998).
- [107] C. Ratsch et A. Zangwill, Surf. Sci. 293, 123 (1993).
- [108] D. Wong et M. D. Thouless, J. Mater. Sci. **32**, 1835 (1997).
- [109] P. Müller et R. Kern, Microsc. Microanal. Microstruct. 8, 229 (1997).
- [110] P. Müller et O. Thomas, Surf. Sci. 465, L764 (2000).
- [111] M. Abel, Y. Robach, et L. Porte, soumis (2001).
- [112] M. PhanerGoutorbe *et coll.*, Surf. Sci. **404**, 268 (1998).
- [113] F. M. Ross, J. Tersoff, et R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. 80, 984 (1998).
- [114] J. Tersoff, Phys. Rev. B **39**, 5566 (1998).
- [115] O. P. Louis, soumis à Phys. Rev. Lett. (2001).
- [116] A. F. Voter, Phys. Rev. B 57, R13985 (1998).
- [117] M. Sorensen et A. F. Voter, J. Chem. Phys. **112**, 9599 (2000).
- [118] J. Crank, The mathematics of diffusion, 2ème éd. (Oxford Univ. Press, New York, 1975).
- [119] I. S. Gradshteyn et I. M. Ryzhik, dans Table of Integrals, series, and Products, 5ème éd., édité par A. Jeffrey (Academic Press, San Diego, 1994), p. 47.