

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre 1: Les techniques d'élaboration de couches minces et rappels

de cristallographie.....	5
1.1. Introduction.....	6
1.2. Les techniques d'élaboration de couches minces.....	6
1.2.1. Le dépôt en Phase Vapeur d'Organo-Métalliques (MOCVD).....	6
1.2.2. La technique sol-gel.....	7
1.2.3. La pulvérisation cathodique.....	7
1.2.4. L'Epitaxie par Jets Moléculaires (MBE).....	10
1.2.5. Le Dépôt par Laser Pulsé (PLD).....	13
1.3. Les techniques de caractérisation de couches minces.....	14
1.3.1. Spectroscopie d'électrons Auger (AES).....	14
1.3.2. Rétrodiffusion élastique d'ions Rutherford (RBS).....	16
1.3.3. Diffraction d'électrons lents (LEED).....	16
1.3.4. Diffraction d'électrons de haute énergie (RHEED).....	17
1.3.5. Microscope à Effet Tunnel (STM).....	18
1.4. Rappels de cristallographie.....	20
1.4.1. Définitions.....	20
1.4.2. Classification des structures cristallines.....	22
1.4.3. Différents types de cristaux	24
A) Cristaux métalliques	24
B) Cristaux covalents.....	24
C) Cristaux ioniques	24
D) Cristaux moléculaires	24
1.5. Paramètres cristallins du système étudié.....	25
1.6. Généralités sur la croissance cristalline.....	25
1.6.1. Définitions.....	25
1.6.2. Modes de croissance cristalline.....	26
1.6.3. Paramètres de croissance cristalline.....	27
1.6.4. Mécanisme de croissance cristalline.....	28

Chapitre 2: Les méthodes de la simulation numérique.....	31
2.1. Introduction.....	32
2.2. Ensemble statistique.....	33
2.2.1. Notion d'ensemble statistique.....	33
2.2.2. Ensemble microcanonique (<i>NVE</i>).....	34
2.2.3. Ensemble canonique (<i>NVT</i> ou <i>NVβ</i>).....	34
2.2.4. Ensemble grand canonique (μVT ou $\mu V\beta$).....	35
2.2.5. Ensemble isobare isotherme (<i>NPT</i> ou <i>NPβ</i>).....	35
2.3. La méthode Monte Carlo.....	36
2.3.1. Générateurs de nombres aléatoires.....	37
2.3.2. Types d'échantillonnage	37
2.3.3. Chaîne de Markov pour échantillonner un système à l'équilibre.....	38
2.3.4. Algorithme de Metropolis.....	41
2.4. La Dynamique moléculaire.....	43
2.4.1. Equations du mouvement.....	43
2.4.2. Algorithme de Verlet.....	43
2.4.3. Algorithme leapfrog.....	45
2.4.4. Dynamique moléculaire dans d'autres ensembles.....	46
2.5. Effets de bord et interaction à longue distance.....	46
2.6. Choix de la technique d'échantillonnage.....	48
2.7. Le potentiel interatomique EAM.....	49
2.7.1. Forme analytique du potentiel EAM.....	49
2.7.2. Allure du potentiel EAM.....	52
 Chapitre 3: Etude du système $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{Cu}(111)$ par simulation Monte Carlo	 55
3.1. Introduction.....	56
3.2. Etude des structures cristallines.....	56
3.2.1. Le système Fe/Cu(111).....	58
3.2.2. Le système Ni/Cu(111).....	59
3.2.3. Le système $\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}/\text{Cu}(111)$	61
3.2.4. Le système $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}/\text{Cu}(111)$	63
3.2.5. Le système $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}/\text{Cu}(111)$	65
3.3. Conclusion sur l'étude des structures cristallines	67
3.4. Etude des seuils de percolation.....	67

Chapitre 4: Etude du système $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{Cu}(111)$ par Dynamique Moléculaire.....	73
4.1. Introduction.....	74
4.2. Etude de la croissance.....	75
4.2.1. Influence de la fréquence de déposition.....	77
A) Cas du système $\text{Fe}/\text{Cu}(111)$	77
B) Cas du système $\text{Ni}/\text{Cu}(111)$	78
C) Cas de l'alliage $\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}/\text{Cu}(111)$	79
D) Cas de l'alliage $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}/\text{Cu}(111)$	80
E) Cas de l'alliage $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}/\text{Cu}(111)$	81
F) Conclusion sur l'influence de la fréquence de déposition.....	82
4.2.2. Influence de l'angle d'incidence.....	83
A) Cas du système $\text{Fe}/\text{Cu}(111)$	83
B) Cas du système $\text{Ni}/\text{Cu}(111)$	84
C) Cas de l'alliage $\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}/\text{Cu}(111)$	85
D) Cas de l'alliage $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}/\text{Cu}(111)$	86
E) Cas de l'alliage $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}/\text{Cu}(111)$	87
F) Conclusion sur l'influence de l'angle d'incidence.....	88
4.2.3. Influence de l'énergie des adatoms.....	88
A) Cas du système $\text{Fe}/\text{Cu}(111)$	88
B) Cas du système $\text{Ni}/\text{Cu}(111)$	89
C) Cas de l'alliage $\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}/\text{Cu}(111)$	90
D) Cas de l'alliage $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}/\text{Cu}(111)$	91
E) Cas de l'alliage $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}/\text{Cu}(111)$	92
F) Conclusion sur l'influence de l'énergie des adatoms.....	93
4.2.4. Influence de la température du substrat.....	93
A) Cas du système $\text{Fe}/\text{Cu}(111)$	93
B) Cas du système $\text{Ni}/\text{Cu}(111)$	95
C) Cas de l'alliage $\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}/\text{Cu}(111)$	96
D) Cas de l'alliage $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}/\text{Cu}(111)$	97
E) Cas de l'alliage $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}/\text{Cu}(111)$	98
F) Conclusion sur l'influence de la température du substrat.....	98
4.2.5. Conclusion sur la croissance.....	99
4.3. Etude des structures cristallines.....	99
4.3.1. Cas du système $\text{Fe}/\text{Cu}(111)$	100

4.3.2. Cas du système Ni/Cu(111).....	105
4.3.3. Influences des concentrations de Fe et Ni.....	109
A) Etude des structures cristallines.....	109
B) Etude des ségrégations.....	111
4.3.4. Conclusion sur l'étude des structures cristallines.....	114
 Conclusion générale	 115
 Références	 119

Introduction générale

A l'heure actuelle, les couches ou films minces sont très étudiés en raison de leurs intérêts à la fois fondamentaux et technologiques. Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'épaisseur a été fortement réduite, elle est de l'ordre de quelques nanomètres.

La fabrication des couches minces d'épaisseurs de plus en plus faibles, de l'ordre du nanomètre a permis de découvrir que les propriétés des ces nano-objets sont différentes de celles que l'on aperçoit lorsque les matériaux sont à l'état massif: propriétés optiques, électroniques, magnétiques, Ces différences peuvent avoir pour origine la structure et la morphologie des couches, l'orientation cristallographique.

De même, les objets sous forme de couches minces trouvent de nombreuses applications dans les domaines très diverses: les composants électroniques, l'optique, la décoration ou la protection de surface, ... Depuis quelques temps, les couches de cuivre sont utilisées comme matériau d'interconnexion des composants électroniques sous forme de circuit intégrés. En effet, le cuivre possède une résistivité très faible, ce qui est important pour les dispositifs fonctionnant à des fréquences élevées tels les microprocesseurs. Les films minces servent aussi à la réalisation des dispositifs techniques comme la tête de lecture des disques durs des ordinateurs ou les cellules photovoltaïques. Ils trouvent de nombreuses applications dans la fabrication des supports magnétiques ou magnéto-optique pour stocker les informations. On les utilise également en optique pour réaliser, d'une part des couches réflectrices comme les miroirs astronomiques et les réflecteurs des phares de voitures qui sont essentiellement en aluminium, et d'autre part des couches antireflets et anti-ultraviolet des appareils photographiques, constituées par un empilement de couches minces de divers matériaux. Les dépôts en couches minces peuvent aussi être employés pour réaliser des dispositifs anticorrosion, comme les pare chocs nickelés qui sont constitués d'acier recouvert d'une couche de chrome de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur sur laquelle est déposée une couche de nickel. On emploie aussi la technologie de couches minces pour renforcer la dureté d'une surface; c'est par exemple le cas des lames de rasoirs dont la surface est recouverte d'une microcouche de titane ou de platine [1].

On voit donc que la technologie de films minces trouve des applications très diverses dans plusieurs domaines. Plusieurs méthodes ont été développées d'une part pour l'élaboration de ces couches minces comme l'Épitaxie par Jets Moléculaires (MBE: Molecular Beam Epitaxy), le Dépôt par Laser Pulsé (PLD: Pulsed Laser Deposition), la pulvérisation cathodique, la galvanoplastie, le dépôt en phase vapeur,... d'autre part pour les caractériser comme le Microscope à Effet Tunnel (STM: Scanning Tunneling Microscope), la

Spectroscopie Auger (AES: Auger Electron Spectroscopy), la Diffraction d'Electrons Lents (LEED: Low Energy Electron Diffraction), ... [2]

Comme les couches minces trouvent de nombreuses applications technologiques, elles sont très étudiées tant du point de vue théorique qu'expérimental. Plusieurs expériences ont été réalisées et les chercheurs ont développé de nombreuses théories pour l'étude de ces films minces. L'étude expérimentale consiste surtout en la réalisation de ces films, la mesure de leurs caractéristiques et la détermination de leurs propriétés. L'étude théorique est basée sur la physique du solide et la cristallographie. Elle a pour rôle de modéliser le système (films) et d'interpréter les résultats expérimentaux. L'apparition et le développement d'ordinateurs de plus en plus puissants a permis l'utilisation d'une autre approche pour étudier ces couches minces: la simulation numérique. Cette technique se situe à mi-chemin entre l'étude expérimentale et l'étude théorique. A l'aide d'un modèle théorique, on fait des calculs sur ordinateurs pour simuler la fabrication des films minces ainsi que leurs comportements et leurs propriétés. La simulation numérique sert aussi à la prédiction des résultats expérimentaux mais on l'utilise également pour synthétiser virtuellement des matériaux possédant des caractéristiques bien définies avant de les fabriquer. La Dynamique Moléculaire et la méthode de Monte Carlo sont les deux grandes catégories de la simulation à l'échelle atomique dite classique. Dans ces types de simulation, on modélise l'évolution au cours du temps d'un système d'atomes qui interagissent par l'intermédiaire d'un potentiel empirique ou semiempirique. Ce type de potentiel a une forme analytique relativement simple, et possède des paramètres ajustés selon des modèles théoriques et/ou des résultats expérimentaux. Cependant, bien que la simulation numérique classique permette d'étudier une large gamme des propriétés dynamiques et structurales des matériaux, la simulation classique voit son domaine d'application limité du fait de l'utilisation des potentiels empiriques. Pour cette raison, une autre méthode dite *ab initio* a été introduite. Avec cette méthode, on calcule les potentiels d'interaction entre les atomes à partir des principes de base de la mécanique quantique. Dans ce cas, il est possible de traiter les problèmes liés aux structures électroniques comme le magnétisme.

Cette thèse est axée sur l'utilisation de la simulation numérique pour l'étude de la croissance et de la structure des couches de $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) déposées sur une surface de Cu(111). En effet, plusieurs caractéristiques au niveau macroscopique découlent de l'arrangement au niveau atomique donc de la structure cristalline de ces couches. Les caractéristiques de ce système ont été étudiées en fonction de différents paramètres

comme l'énergie et la fréquence de déposition des atomes de Ni et Fe, leur angle d'incidence par rapport à la normale à la surface de Cu, et la température du substrat Cu(111). L'étude a été faite en utilisant un potentiel semi empirique obtenu par la méthode EAM (Embedded Atom Method) pour modéliser les interactions entre les atomes.

Ce manuscrit est divisé en trois parties.

La première partie est consacrée à la description de quelques techniques pour l'élaboration et la caractérisation des couches minces. Nous rappelons aussi dans cette partie les concepts fondamentaux en cristallographie, notamment les différentes structures cristallographiques, les propriétés géométriques de ces structures. Cette partie est nécessaire pour comprendre quel type d'expérience et quel type de système nous avons simulé.

Dans la deuxième partie, nous rappelons les notions essentielles sur les méthodes utilisées en simulation numérique classique: la Dynamique Moléculaire et la méthode Monte Carlo, leurs domaines d'utilisation et leurs limites. Nous développons aussi dans cette partie les points importants du potentiel EAM (Embedded Atom Method). En effet, l'utilisation de la simulation numérique au niveau atomique implique l'emploi d'un modèle de potentiel pour les interactions entre les atomes.

La troisième partie est axée sur l'étude de la structure et de la morphologie de $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ déposés sur une surface de Cu(111). Avec la méthode Monte Carlo, nous avons étudié les structures cristallines de $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ déposés sur Cu(111) et le phénomène de nucléation pendant la déposition. Par la Dynamique Moléculaire nous avons simulé les dépositions de $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ sur un substrat de Cu(111) et les phénomènes qui en découlent comme les structures cristallines des couches déposées, les modes de croissance de ces couches et les phénomènes de ségrégation.

Chapitre 1

Les techniques d'élaboration de couches minces et rappels de cristallographie

1.1. Introduction

Plusieurs techniques ont été développées pour élaborer les couches minces. Ces techniques ont chacune leurs domaines d'application, leurs avantages et leurs points faibles. Le choix d'une technique de fabrication dépend donc de nombreux paramètres comme le type de matériaux utilisés (métalliques, organiques, semi-conducteurs, ...) pour la confection de ces films, la qualité recherchée pour les couches, ou encore le domaine d'application de ces couches. Il existe aussi beaucoup de méthodes pour caractériser ces films et contrôler leurs qualités.

Dans ce chapitre, nous passons en revue quelques unes des techniques d'élaboration et de caractérisation les plus utilisées. Nous faisons aussi un rappel de quelques notions en cristallographie notamment les structures et les modes de croissance cristallographiques.

1.2. Les techniques d'élaboration de couches minces

Les nombreuses techniques d'élaboration de films minces se repartissent en deux catégories: les processus physiques de dépôt par évaporation (PVD: Physical Vapor Deposition) et les processus chimiques (CVD: Chemical Vapor Deposition). Les méthodes physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement (vitesse de dépôt plus grande) [3]. Dans la première catégorie se trouvent la technique de la Pulvérisation Cathodique, l'Épitaxie par Jets Moléculaires (MBE: Molecular Beam Epitaxy) et le Dépôt par Laser Pulsé (PLD: Pulsed Laser Deposition). Dans la seconde catégorie sont classés la technique du sol-gel, le Dépôt en Phase Vapeur d'Organo-Métalliques (MOCVD: Metal-Organic Chemical Vapor Deposition).

1.2.1. Le dépôt en Phase Vapeur d'Organo-Métalliques (MOCVD)

La MOCVD est une technique issue du domaine de la microélectronique où de nombreux dépôts en surface sont réalisés en CVD. Le principe consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact avec le substrat. L'installation comprend la distribution de gaz, un réseau de saturateurs permettant d'obtenir d'organo-métalliques sous forme gazeuse en utilisant un gaz porteur, une enceinte dans laquelle se trouve le substrat et où va se dérouler la réaction entre les organo-métalliques et le substrat. La température du substrat est régulée par l'utilisation d'un thermocouple et l'installation comprend aussi un

système de pompage pour évacuer les gaz résiduels dans l'enceinte. La composition du gaz à la sortie du saturateur peut être ajustée par le réglage de la température de ce dernier.

La complexité de son installation constitue le principal inconvénient de la MOCVD. En effet, il faut ajouter à ce système, déjà complexe, tout le système de sécurité des conduites du gaz d'organo-métalliques qui est en général toxique. Néanmoins, cette technique se développe de plus en plus grâce aux bons résultats obtenus. De plus, une fois que la relation entre la composition du gaz et celle du film déposé est établie, le contrôle de la composition de la couche déposée devient aisé.[4]

1.2.2. La technique sol-gel

Le principe de la technique sol-gel est d'étaler sur un substrat une solution constituée d'un solvant dans lequel est dissout le matériau à déposer. L'étalement uniforme est obtenu par rotation à vitesse constante du substrat. Le solvant est ensuite évaporé et un deuxième traitement thermique permet de cristalliser la couche déposée. L'évaporation du solvant est une étape délicate car la probabilité de fissurer la couche est grande.

Cette technique présente l'avantage d'être assez simple d'utilisation, elle ne nécessite pas un équipement lourd et spécifique comme la MOCVD. De plus, il est facile d'ajuster la composition de la solution. En contre partie, la stoechiométrie finale de la couche obtenue est difficile à obtenir mais l'inconvénient majeur est la faible épaisseur de la couche. Ainsi, pour obtenir l'épaisseur voulue, l'étape d'étalement de la solution et d'évaporation du solvant doit être effectué plusieurs fois ce qui augmente les risques de fissures car les premières couches déposées subissent tous les recuits successifs d'évaporation. [4]

1.2.3. La pulvérisation cathodique

Le schéma du dispositif de la pulvérisation cathodique est montré à la figure 1.1. Le principe de la technique consiste à arracher des atomes appartenant à une cible, portée à un potentiel négatif (cathode), pour les déposer sur un autre matériau appelé substrat. Le substrat porté à un potentiel positif (anode) est placé en regard de la cible. L'anode et la cathode sont placées dans une enceinte où la pression est de l'ordre de mTorr et elles sont distantes de quelques cm. Les atomes arrachés de la cible vont alors se propager jusqu'au substrat pour s'y déposer. L'extraction des atomes de la cible est obtenue par bombardement de cette cible par un gaz (en général l'argon).

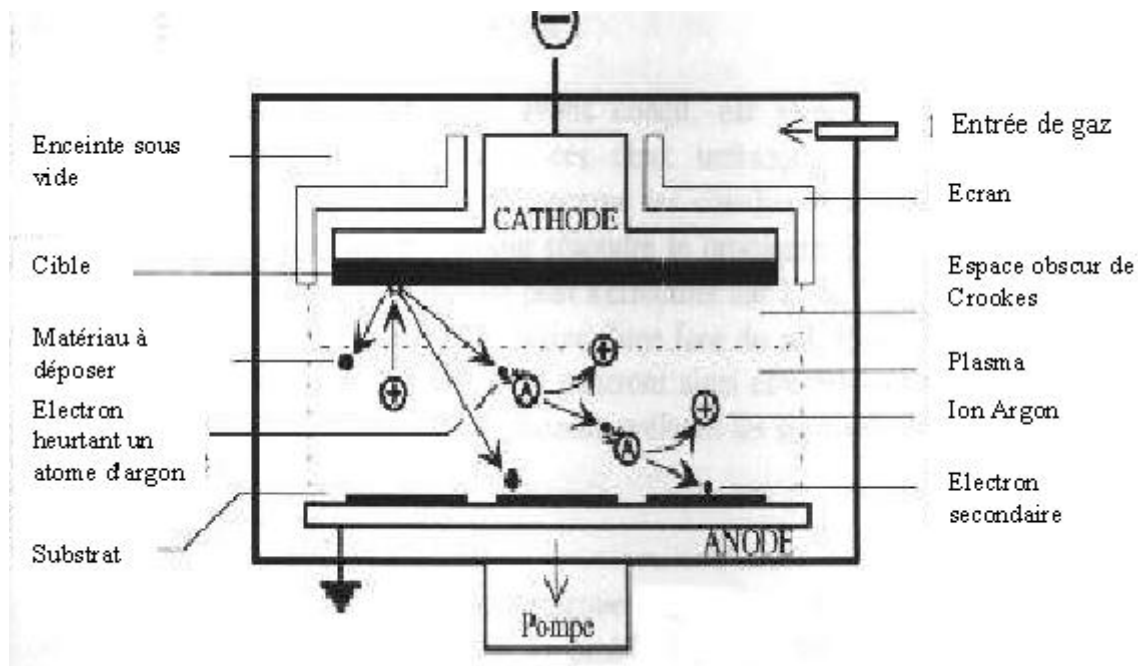


Fig. 1.1 Dispositif de la pulvérisation cathodique [1]

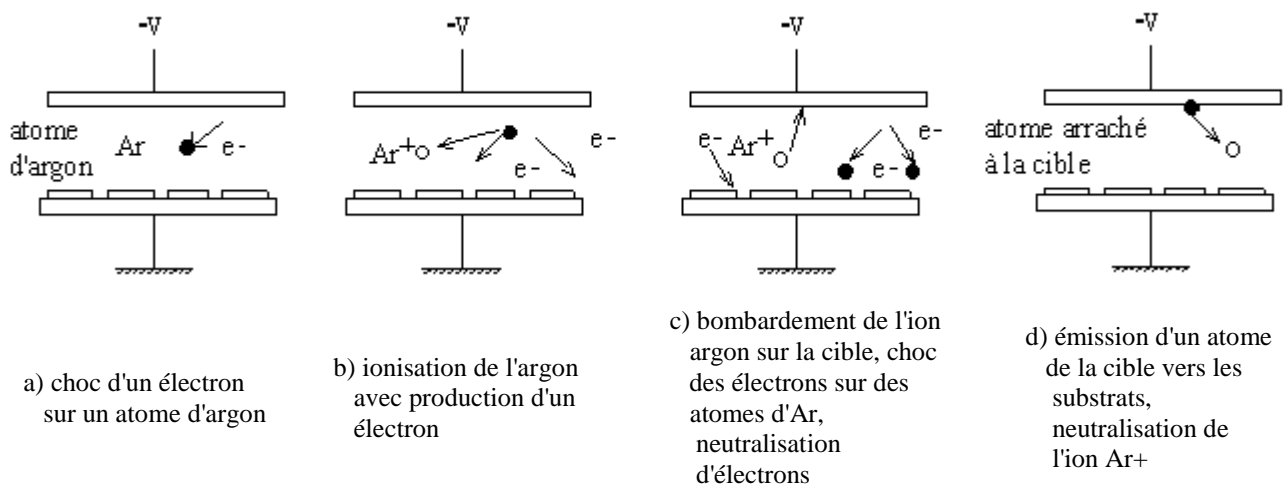


Fig. 1.2. Déroulement de l'arrachement des atomes de la cible et de leur dépôt sur le substrat [1]

La figure 1.2. montre le déroulement du dépôt d'un matériau sur un substrat:

- Un gaz chimiquement neutre (Argon) est injecté. Une différence de potentiel de quelques kV entre l'anode et la cathode va produire une décharge électrique. Les électrons de la décharge, fortement accélérés entrent en collision avec les atomes d'argon (Fig.1.2a).

- Les atomes d'argon sont ionisés positivement avec production d'un autre électron appelé électron primaire (Fig.1.2 b).
- Sous l'effet du champ électrique les ions Ar^+ vont vers la cathode sur laquelle est placée la cible (Fig.1.2 c).
- Arrivés sur la cible, les ions vont arracher les atomes en les percutant. Les atomes arrachés vont se propager pour se déposer sur le substrat placé en face de la cible (Fig.1.2 d). Des électrons dits secondaires sont arrachés avec les atomes et vont ensuite ioniser les atomes d'argon et le cycle recommence.

La pression de l'argon est fixée en fonction de l'écart entre la cible et le substrat et de la vitesse de dépôt désirée. Afin d'éviter la contamination de l'échantillon et pour travailler à des pressions plus faibles on place un aimant permanent derrière la cible. La trajectoire des électrons est allongée en s'enroulant autour des lignes de champ magnétique et ils peuvent ainsi ioniser beaucoup plus d'atomes d'argon.

La mise au potentiel en continu permet de pulvériser les cibles en métaux, qui sont des conducteurs, mais non celles en matériaux qui ne sont pas conducteurs, et donc non conducteurs. En effet les ions Ar^+ ne peuvent pas se décharger sur la cathode, ce qui entraîne la constitution d'une charge d'espace qui très vite bloque la progression des ions vers la cathode et interrompt le processus de pulvérisation. La difficulté est levée en établissant un potentiel alternatif radiofréquence de quelques dizaines de MHz entre les électrodes : une demi période sert à compenser les charges positives, par des électrons, de la cible pendant l'absence du bombardement ionique.

Les atomes éjectés de la cible possèdent des énergies cinétiques de quelques dizaines d'eV mais subissent plusieurs chocs, et perdent ainsi une grande partie de leurs énergies, avant de rencontrer le substrat. [5]

L'élaboration de couches d'alliage rencontre quelques difficultés pour la technique de pulvérisation cathodique. En effet, pour déposer un alliage, on utilise une source comportant les divers matériaux constitutifs de l'alliage. Or le taux de pulvérisation n'étant pas le même pour un constituant et un autre, il faudra donc modifier le rapport superficiel des matériaux pour obtenir le résultat souhaité, ce qui se fera généralement par tâtonnement.[1]

Le principal avantage du dépôt par pulvérisation cathodique est sa facilité d'être mis en œuvre, dans un laboratoire fondamental comme dans l'industrie. On peut, avec cette technique, déposer une couche sur un substrat de grande surface ce qui explique sa popularité auprès des industriels de la microélectronique.

Les mécanismes physiques de la pulvérisation sont traités dans de nombreux ouvrages [6-10].

1.2.4. L'Epitaxie par Jets Moléculaires (MBE)

La MBE (Molecular Beam Epitaxy) est une technique de croissance de couches minces par réaction de flux atomiques ou moléculaires avec un substrat porté à une température adéquate.

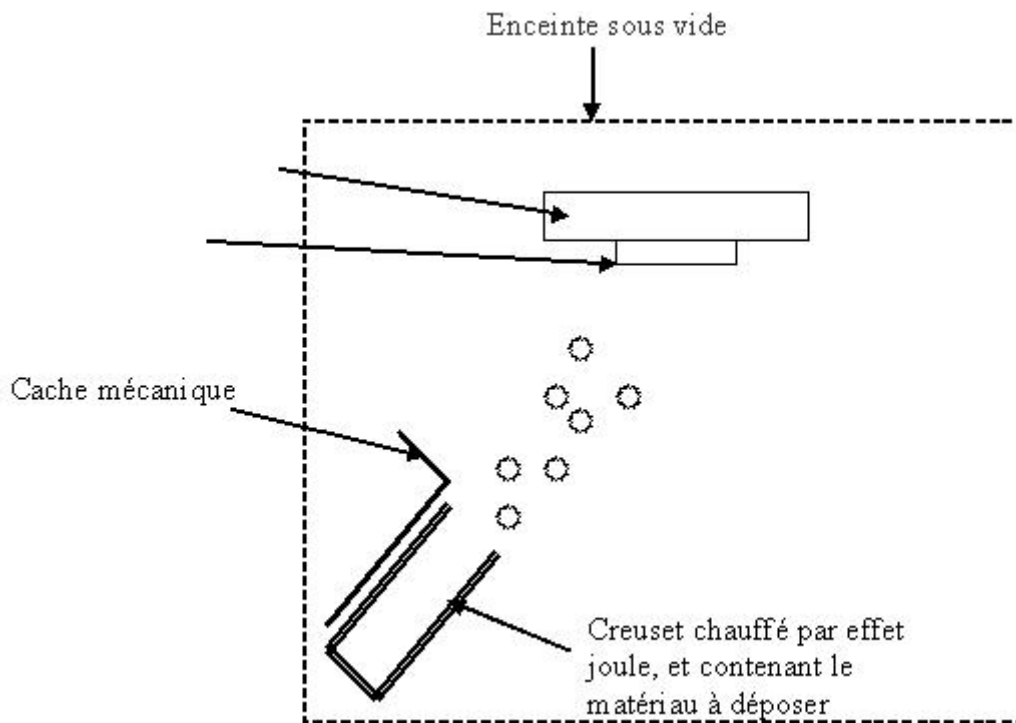


Fig.1.3 Principe de la MBE

Le principe de la technique consiste à évaporer le matériau à déposer en le portant à une température suffisante (Fig.1.3). Dès que la température de liquéfaction est dépassée, les atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent un obstacle. Cet obstacle peut être fait soit d'une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte) soit d'un atome ou une molécule dans l'enceinte. Dans le premier cas, il y aura séjour de l'atome sur la surface avec échange d'énergie et si la surface est sensiblement plus froide que l'atome, il y a condensation définitive. Le choc avec une molécule résiduelle se traduit généralement par une déviation de l'atome d'évaporant, et il arrive que l'atome du matériau à déposer n'arrive pas sur le substrat. Il est donc indispensable que la pression dans l'enceinte soit suffisamment faible pour que la probabilité de rencontre d'un atome résiduel soit quasi nulle. Cette pression doit être de l'ordre de 10^{-10} Torr car dans ce cas le libre parcours moyen d'un atome dans l'enceinte est statistiquement supérieur aux dimensions de celle-ci [1]. Un tel vide

impose de grosses contraintes (dégazage, transfert des échantillons) qui rend cette technique lourde et demandant un savoir-faire important.

Par contre, la MBE peut produire des couches minces de haute qualité avec des interfaces abruptes et un bon contrôle de l'épaisseur. En effet, un cache mécanique peut être interposer entre le substrat et le matériau à déposer et on peut interrompre à tout moment le flux d'atomes évaporés. De plus, on dispose d'un grand nombre de moyens de caractérisation in situ qui permettent de contrôler avec une grande précision la qualité chimique, et structurale des dépôts. Cette technique, comme la pulvérisation cathodique, est couramment utilisée pour la synthèse de couches minces magnétiques [3].

La procédure de chauffage du matériau à évaporer peut être réalisée de plusieurs façons qui seront choisies en général en fonction de critères de qualité du résultat attendu. On note fréquemment l'emploi d'un creuset chauffé par effet joule (Fig.1.3), limité aux matériaux s'évaporant à relativement basse température, et en tout cas très en dessous du point de fusion du creuset.

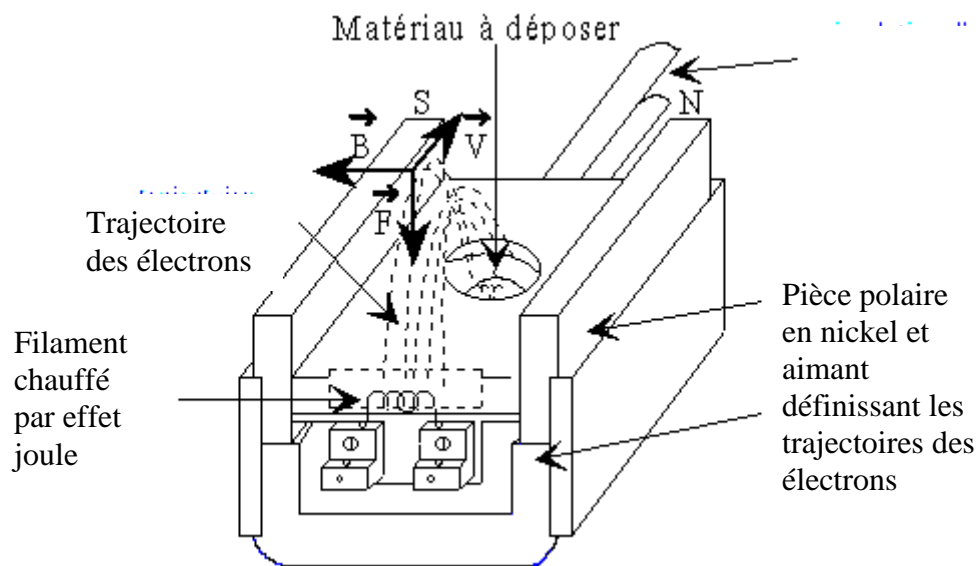


Fig.1.4 Principe du canon à électrons [1]

Une seconde technique consiste à utiliser un canon à électrons à déflexion électromagnétique permettant en théorie l'évaporation de tout matériau (même très réfractaire) sans risque de pollution par le support (Fig.1.4). Il s'agit d'utiliser un faisceau électronique pour chauffer le matériau à déposer. Un faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène est focalisé ponctuellement sur l'échantillon à évaporer. Le matériau repose en pratique sur une nacelle de cuivre refroidie par une circulation d'eau afin d'éviter qu'elle ne s'évapore également. En jouant sur la tension d'accélération des électrons et sur le champ magnétique, il

est aisé de déplacer le point d'impact du faisceau d'électrons. On peut alors déposer plusieurs matériaux différents placés dans des emplacements séparés sur la nacelle.

La fabrication de couches minces de matériaux complexes, tels les alliages, présente une certaine difficulté. En effet il n'est pas envisageable de prendre un échantillon massif de l'alliage, de le placer dans un creuset et de l'évaporer par simple chauffage. Les divers constituants de l'alliage ont des points de vaporisation différents et le chauffage à une température donnée conduit obligatoirement à des émissions de vapeurs dans une proportion différente de celle de la source. Ce qui entraîne une évolution de la composition de la source et par conséquent une évolution permanente de la composition de la vapeur et donc du dépôt. Une seconde procédure consiste à réaliser une codéposition (Fig.1.5) en usant de plusieurs sources d'évaporation dont on réglera le taux d'émission.

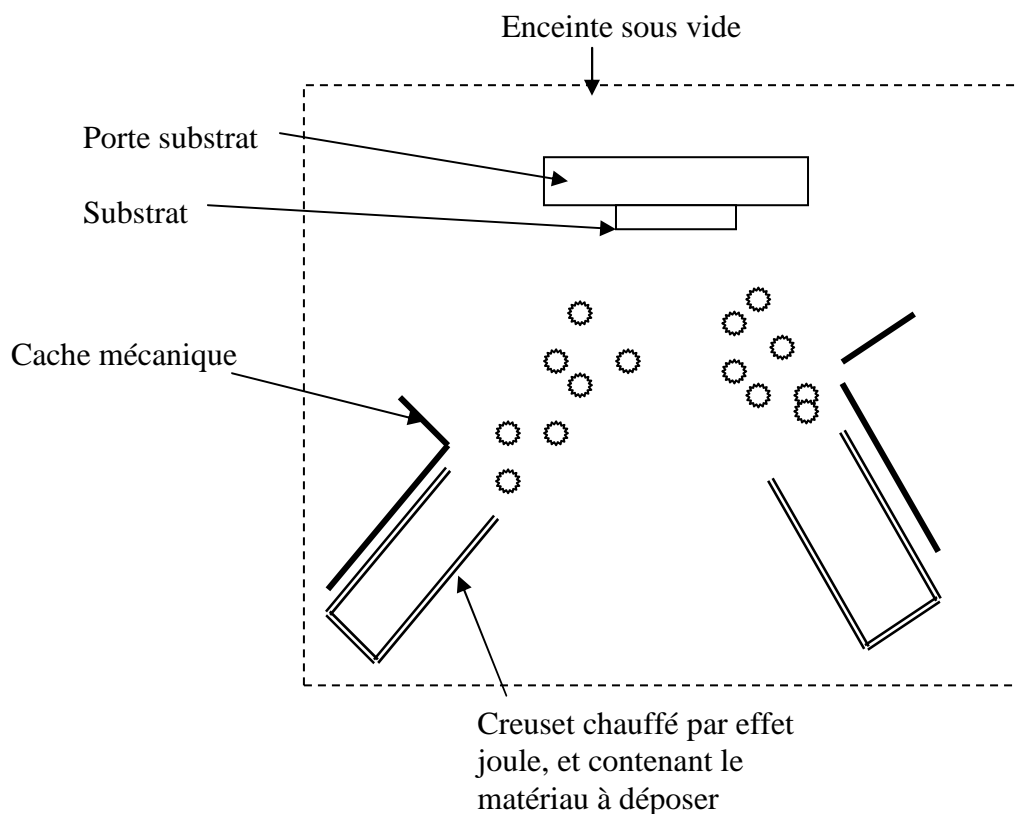


Fig.1.5 Principe de la codéposition

L'une des caractéristiques de cette technique est la vitesse de croissance très faible, de quelques angströms par seconde, et l'énergie des atomes arrivant sur le substrat, de l'ordre de 0.1eV [11].

1.2.5. Le Dépôt par Laser Pulsé (PLD)

Le principe du PLD (Pulsed Laser Deposition) est la même que pour la MBE à la différence près que le matériau à déposer est ici chauffé par un faisceau laser très intense.

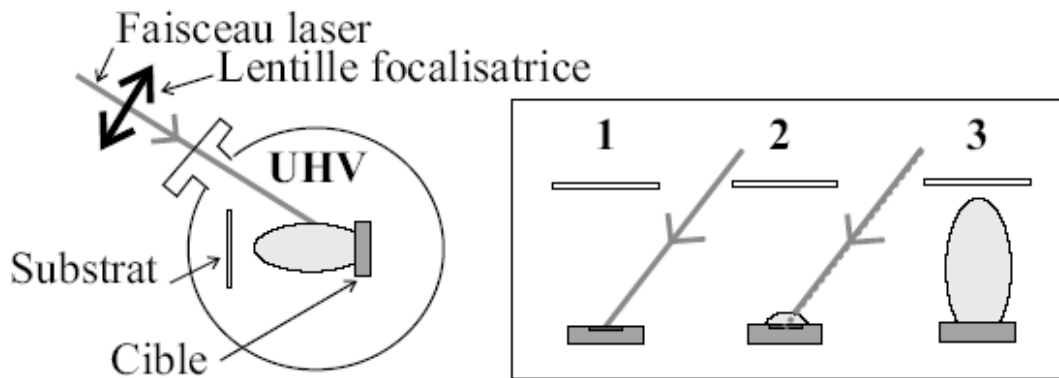


Fig.1.6 Principe du PLD [11]

- (1) Interaction avec la cible entraînant l'ablation du matériau
- (2) Interaction du laser avec la matière évaporée et formation d'un plasma partiel
- (3) Expansion du plasma partiel

Trois étapes se succèdent lors du chauffage du matériau cible par faisceau laser:

- En premier lieu, le faisceau laser interagit avec la cible. La surface de la cible est chauffée localement et portée en fusion (Fig.1.6 (1)).
- Le laser interagit avec la matière évaporée pour former un gaz partiellement ionisé (plasma partiel) (Fig.1.6 (2)).
- Le gaz se propage essentiellement perpendiculairement à la surface de la cible (Fig.1.6 (3)). Les éléments du plasma partiel (atomes neutres et ions) arrivent sur le substrat avec une énergie de 1eV à quelques centaines d'eV [12].

Comme nous avons indiqué ci-dessus, les atomes et les ions du plasma partiel arrivent sur le substrat avec une énergie élevée. Une partie de cette énergie peut être conservée par les atomes et augmente ainsi leur mobilité à la surface du substrat. Ce phénomène de transfert d'énergie n'est pas destructif pour l'échantillon pour des énergies inférieures à quelques centaines d'eV [13,14]. Du fait de l'augmentation de la mobilité des atomes la qualité cristalline des dépôts est améliorée car les atomes ont la possibilité d'atteindre les sites favorables sur la surface à savoir les nœuds du réseau cristallin. Cette énergie élevée permet aussi une épitaxie à une température plus basse que pour les autres techniques [15].

Pour faire un dépôt d'alliage en PLD, on peut prendre directement une cible constituée d'un alliage des atomes à déposer. En effet, au point d'impact du faisceau laser, une température de plusieurs milliers de degrés est atteinte instantanément, ce qui entraîne une

évaporation simultanée des éléments de la cible et la composition de la cible est conservée dans le plasma jusqu'à son arrivée au substrat. Le PLD permet ainsi un dépôt d'alliage en évitant le recours au co-dépôt [16,17].

Le dépôt par laser pulsé a également l'avantage d'être facile à utiliser avec la technique de l'ultravide. En effet la source d'énergie reste à l'extérieur de l'enceinte et on peut remplacer les cibles et les échantillons par simple transfert sans ouvrir la chambre de dépôt [11].

Le principal inconvénient du PLD est l'éjection de morceaux et de gouttelettes de la cible [18]. L'éjection de morceaux est liée à l'augmentation de la rugosité de la surface de la cible au cours de l'irradiation et la formation de gouttelettes est la conséquence de la fusion de la surface. Pour limiter ce problème, on a recours à l'utilisation de caches mécaniques pour piéger les débris [19] ou encore la déviation par champ électromagnétique [20]. On peut aussi balayer en continu une grande zone de la surface de la cible et donc changer continuellement le point d'impact du faisceau laser et limiter ainsi la formation de gouttelettes par fusion de la surface.

1.3. Les techniques de caractérisation de couches minces

Plusieurs techniques sont actuellement disponibles pour déterminer la structure et/ou la morphologie -comme la diffraction d'électrons lents ou de haute énergie, le microscope à effet tunnel, et les analyses par rayons X-, la composition chimique,-comme la spectroscopie d'électrons Auger ou la rétrodiffusion d'ions Rutherford- et d'autres caractéristiques des couches minces.

1.3.1. Spectroscopie d'électrons Auger (AES)

La spectroscopie d'électrons Auger (AES: Auger Electron Spectroscopy, AES) est une technique couramment utilisée pour l'analyse chimique de surface [21]. Son principe consiste à irradier l'échantillon à analyser par un faisceau d'électrons. Lorsqu'une radiation incidente (électron) excite un atome en éjectant un électron de la couche interne de niveau d'énergie E_A ,

la lacune laissée par l'électron éjecté peut être comblée par un autre d'énergie E_B . Le comblement de cette lacune libère un excès d'énergie qui peut être émis, soit sous forme d'un photon, soit sous forme d'un électron dit Auger. Cet effet a été mis en évidence pour la première fois par P. Auger en 1925 [22]. La figure 1.7 montre un exemple de comblement d'une lacune interne conduisant à l'émission de photon d'un côté et d'électron Auger de l'autre.

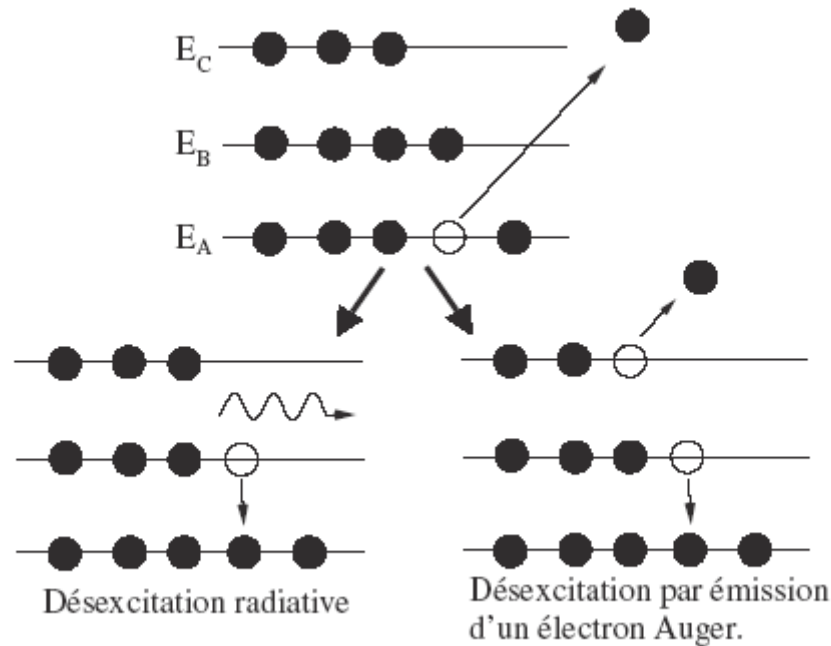


Fig. 1.7 Schéma énergétique de processus de désexcitation spontanée possibles après ionisation d'une couche interne. Les cercles pleins (vides) représentent les électrons (les trous). [21]

Les énergies des électrons incidents couramment utilisées sont de l'ordre du keV. Comme les énergies des électrons Auger sont de l'ordre de quelques eV à quelques milliers d'eV, seules les couches superficielles de l'échantillon émettent les électrons Auger. D'autre part, le spectre des énergies cinétiques des électrons Auger est caractéristique de l'échantillon analysé. L'ensemble de ces deux caractéristiques fait de la spectroscopie Auger une technique puissante d'analyse chimique des surfaces [21,23].

La spectroscopie Auger étant une technique d'analyse très sensible à la surface, elle nécessite l'utilisation d'un équipement ultravide pour limiter la contamination à partir des gaz résiduels. En outre, l'AES ne peut pas distinguer entre des atomes en surface et en dessous de la surface. [24]

1.3.2. Rétrodiffusion élastique d'ions Rutherford (RBS)

La spectrométrie RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) [25] est une méthode pour l'analyse d'un solide sur une profondeur de quelques micromètres. Son principe consiste à envoyer, sur la surface du solide, un faisceau primaire constitué d'ions légers H^+ ou He^+ monocinétiques, accélérés sous une tension de 0,5 à 3 MV. Une faible fraction de ces ions est rétrodiffusée par la barrière coulombienne des noyaux des atomes de l'échantillon. La méthode est basée sur le comptage et l'analyse en énergie des ions rétrodiffusés après leur interaction avec les atomes de l'échantillon à analyser. Cette technique est particulièrement bien adaptée à l'analyse d'éléments lourds dans une matrice d'éléments légers. L'énergie des ions rétrodiffusés est une signature de la masse de l'atome diffuseur. Le nombre d'ions rétrodiffusés à une certaine énergie permet de déterminer de façon absolue avec une bonne précision (quelques %) le nombre d'atomes par unité de surface de chaque élément présent dans l'échantillon. La connaissance de la section efficace de rétrodiffusion par un potentiel coulombien (loi de Rutherford) conduit à une analyse quantitative de la composition chimique de l'échantillon [24].

1.3.3. Diffraction d'électrons lents (LEED)

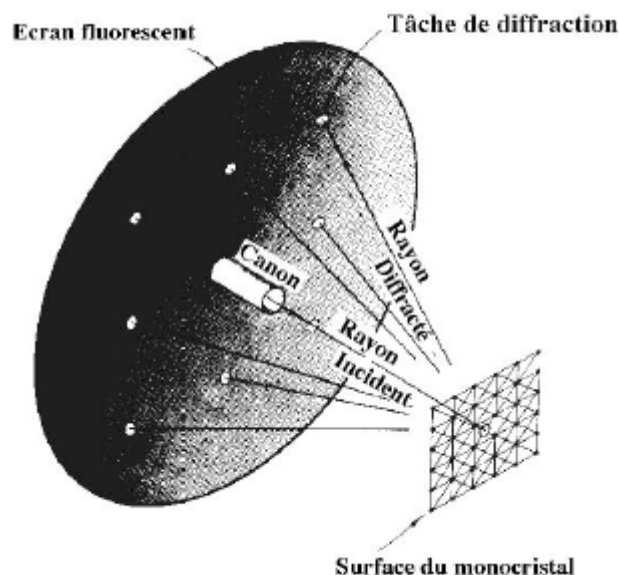


Fig.1.8 Dispositif du LEED [24]

La diffraction d'électrons lents LEED (Low Energy Electron Diffraction) est une technique d'analyse de la structure de la surface. Cette technique consiste à envoyer sur une surface des électrons d'énergie de l'ordre de quelques centaines d'eV, puis à détecter les électrons rétrodiffusés sur un écran fluorescent et ainsi déterminer la structure de surface d'échantillons par une visualisation directe du diagramme de diffraction (Fig.1.8). L'angle d'incidence des électrons peut être quelconque mais il est généralement perpendiculaire à la surface [2,24].

La caractéristique principale de cette technique est sa grande sensibilité à la surface de l'échantillon. En effet, les énergies cinétiques des électrons incidents étant de l'ordre quelques centaines d'eV, seuls les premiers plans atomiques de la surface sont sondés.

1.3.4. Diffraction d'électrons de haute énergie (RHEED)

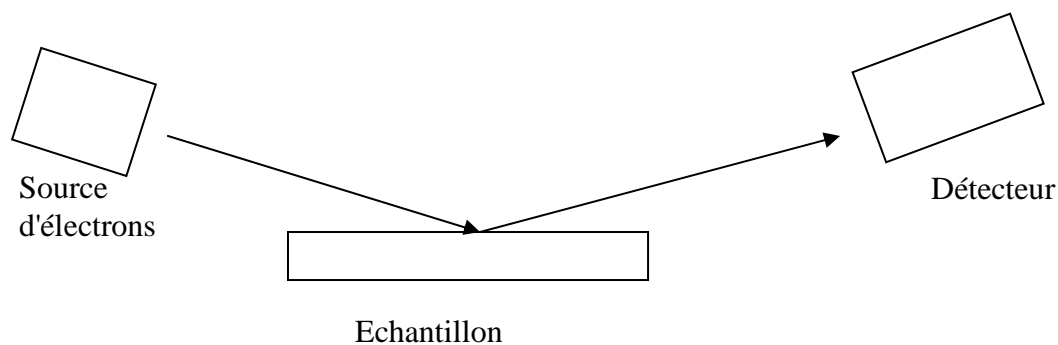


Fig.1.9 Principe du RHEED

Le principe du RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) consiste à envoyer en incidence rasante à la surface de l'échantillon à analyser un faisceau d'électrons d'énergie de quelques keV puis de recueillir le faisceau diffracté par un détecteur constitué d'un écran fluorescent. Le diagramme de diffraction obtenu décrit la structure de la surface et sa topographie.

Du fait de l'incidence rasante, la profondeur de pénétration des électrons reste faible, de quelques dizaines d'angströms. Le RHEED est donc une technique d'analyse de la structure d'une surface. [26,27]

1.3.5. Microscope à Effet Tunnel (STM)

Le microscope à effet tunnel, STM (Scanning Tunneling Microscope) est une technique d'analyse de surface à l'échelle atomique inventée par Binnig et ses collaborateurs dans les années 80 [28-30]. Comme son nom l'indique, le microscope à effet tunnel repose sur l'existence de l'effet tunnel d'électrons. L'effet tunnel est un phénomène purement quantique dû au fait que des électrons peuvent traverser une barrière de potentiel, c'est-à-dire une région de l'espace où l'énergie potentielle est supérieure à l'énergie cinétique des particules, avec une probabilité non nulle.

Dans le STM, l'effet tunnel est réalisé et exploité de la façon suivante (Fig.1.10): on approche, à une distance de quelques angströms, de la surface à étudier une fine pointe métallique, afin de permettre un léger recouvrement des fonctions d'onde des états électroniques de la pointe et de la surface. La pointe est approchée au moyen de tube piézoélectrique. Rappelons qu'un matériau piézoélectrique a la propriété de se déformer quand il est soumis à un champ électrique. Au niveau du STM, l'effet piézoélectrique est utilisé pour réaliser des nano déplacements au dessus de la surface. Les électrons attirés par une différence de potentiel entre la pointe et la surface transitent par effet tunnel entre la pointe et la surface analysée. Selon le signe de la tension qu'on applique, les électrons passent de la pointe à la surface ou inversement. [2,24]

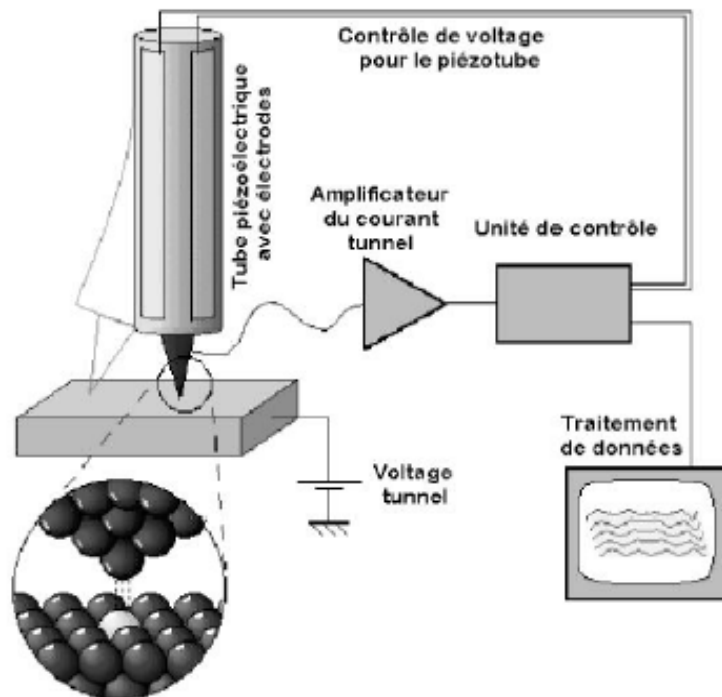


Fig.1.10 Présentation schématique du STM [24]

Cette technique est utilisée pour imager des surfaces conductrices ou semiconductrices. Il existe essentiellement deux modes de fonctionnement d'un STM: le mode topographique à hauteur constante et le mode topographique à courant tunnel constant.

Pour le premier mode, la pointe balaie la surface de l'échantillon à hauteur constante et on enregistre les variations du courant tunnel en fonction de la position de la pointe (Fig.1.11(a)). L'image de la surface étudiée est obtenue en traçant les variations du courant tunnel en fonction des positions latérales de la pointe. Ce mode est bien adapté aux surfaces relativement planes mais il n'est pas recommandé dans le cas des surfaces rugueuses car la pointe pourrait s'écraser contre un adsorbat de hauteur supérieure à la distance pointe-surface.

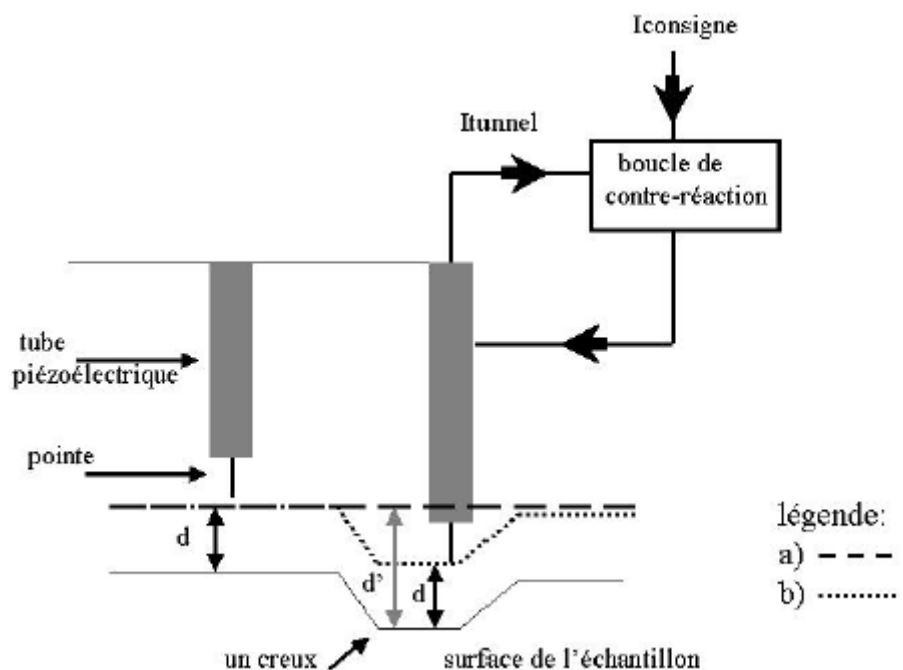


Fig. 1.11 Schéma représentant:

- (a) le déplacement de la pointe en mode hauteur constante,
- (b) le déplacement de la pointe en mode courant tunnel constant. [2]

Pour remédier à cet inconvénient, on utilise le second mode qui est le mode à courant tunnel constant (Fig.1.11 (b)). Dans ce mode, la position verticale de la pointe est ajustée en permanence de manière à ce que la distance pointe-surface soit à peu près constante et ainsi l'intensité du courant tunnel reste invariante. Dans ce cas, l'image topographique de la surface est obtenue en portant les variations verticales de la position de la pointe en fonction de ses positions latérales. [2,24]

1.4. Rappels de cristallographie

La matière solide est composée d'atomes, que l'on peut voir comme des briques élémentaires qui s'assemblent. Elles peuvent s'assembler de plusieurs manières:

- Quelques briques s'assemblent pour former une molécule: c'est le cas des gaz, des liquides, des polymères, ... Ces matériaux comportent des milliards de molécules semblables.
- Les briques s'entassent de manière irrégulière. On a alors de la matière dite amorphe ou vitreuse. C'est par exemple le cas du verre.
- Les briques s'entassent de manière régulière, à la manière d'un mur, c'est alors un cristal. Une grande partie de la matière solide comme les métaux, les oxydes, les minéraux, les sels, ... se trouve sous forme cristalline.

Dans ce paragraphe, nous allons voir comment les atomes s'empilent dans un cristal ainsi que quelques paramètres qui servent à caractériser ces empilements. Nous faisons aussi un rappel de quelques notions et nous donnons quelques définitions en cristallographie.

1.4.1. Définitions

La *cristallographie* est la science qui étudie la structure des cristaux, l'organisation des atomes de ces cristaux.

Un *cristal parfait* est un empilement *infini* et *régulier* de *motifs* identiques. *Régulier* veut dire que les atomes sont empilés de manière ordonnée, selon un schéma répétitif appelé *réseau*. Le terme *infini* se rapporte au nombre d'atome et non à la taille du cristal. En effet, vu qu'un atome a un rayon de quelques angströms, dans un micron cube de ce cristal on a 10 000 milliards d'atomes.

Un matériau est dit *monocristallin* lorsqu'il est constitué d'un cristal parfait. Un matériau *polycristallin* est constitué de plusieurs monocristaux accolés les uns aux autres à travers de zones moins ordonnées appelées joints de grains.

Les cristaux sont caractérisés par l'arrangement périodique des atomes suivant les trois dimensions de l'espace. Cet arrangement spatial définit la *structure cristalline*. La description de la structure cristalline repose sur deux concepts importants: le *motif*, et le *réseau cristallin*.

Le *motif* est la plus petite entité matérielle qui se répète périodiquement dans l'espace. Il peut être constitué d'un atome ou groupe d'atomes de géométrie et d'orientation bien déterminées.

Un *réseau cristallin* est un ensemble de points, appelés *nœuds*, auxquels sont placés les motifs. En trois dimensions, le réseau est caractérisé par trois vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ qui

permettent de générer l'ensemble de nœuds par des translations élémentaires à partir d'un nœud origine. Ces vecteurs sont définis par leurs longueurs a , b , c et les angles α , β , γ qu'ils font entre eux. Les longueurs a , b , c sont appelées *paramètres de maille*.

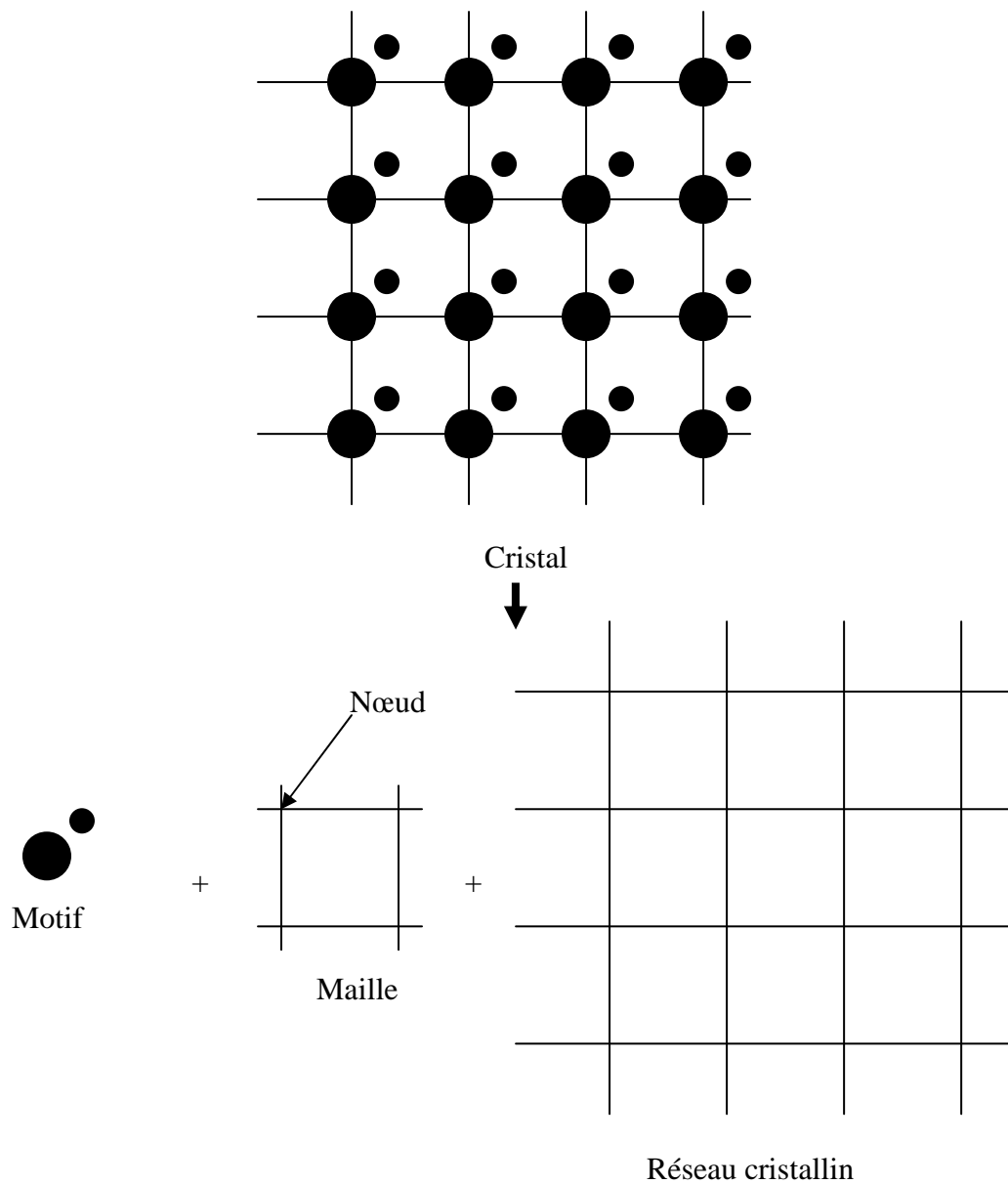


Fig.1.12 Les différents éléments qui constituent un cristal à deux dimensions

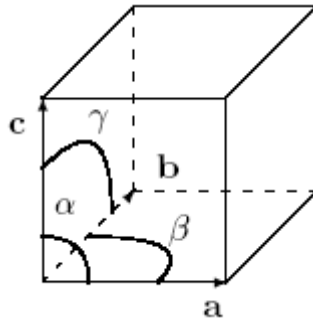


Fig.1.13 Une maille à trois dimensions avec les trois vecteurs

Une *maille* est la plus petite portion du réseau cristallin ayant les mêmes symétries que le réseau lui-même.

On appelle *rangée réticulaire* toute droite passant par deux nœuds et *plan réticulaire* tout plan passant par trois nœuds du réseau. La *distance inter réticulaire* est la distance qui sépare deux plans réticulaires consécutifs. Le plan réticulaire est défini par trois nombre entier (hkl) appelés *indice de Miller*. Le plan réticulaire coupe les axes engendrés par les vecteurs \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} respectivement en $1/h$, $1/k$, $1/l$.

1.4.2. Classification des structures cristallines

On peut classer les cristaux dans sept systèmes cristallins. Chacun de ces systèmes est défini par la donnée des vecteurs \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} et les angles α , β , γ .

Tab.1.1 Les sept systèmes cristallins [31]

Système cristallin	Paramètres	Type de maille
Triclinique	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	P
Monoclinique	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	P, C
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, F, I, C (A,B)
Quadratique	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Trigonal (rhomboédrique)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	R
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
Cubique	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, F, I

Notation: C: maille simple, F: maille à faces centrées, I: corps centré, A (B, C): maille à faces A (B, C) centrées, R: maille rhomboédrique

Les sept systèmes cristallins se répartissent en quatorze réseaux de Bravais.

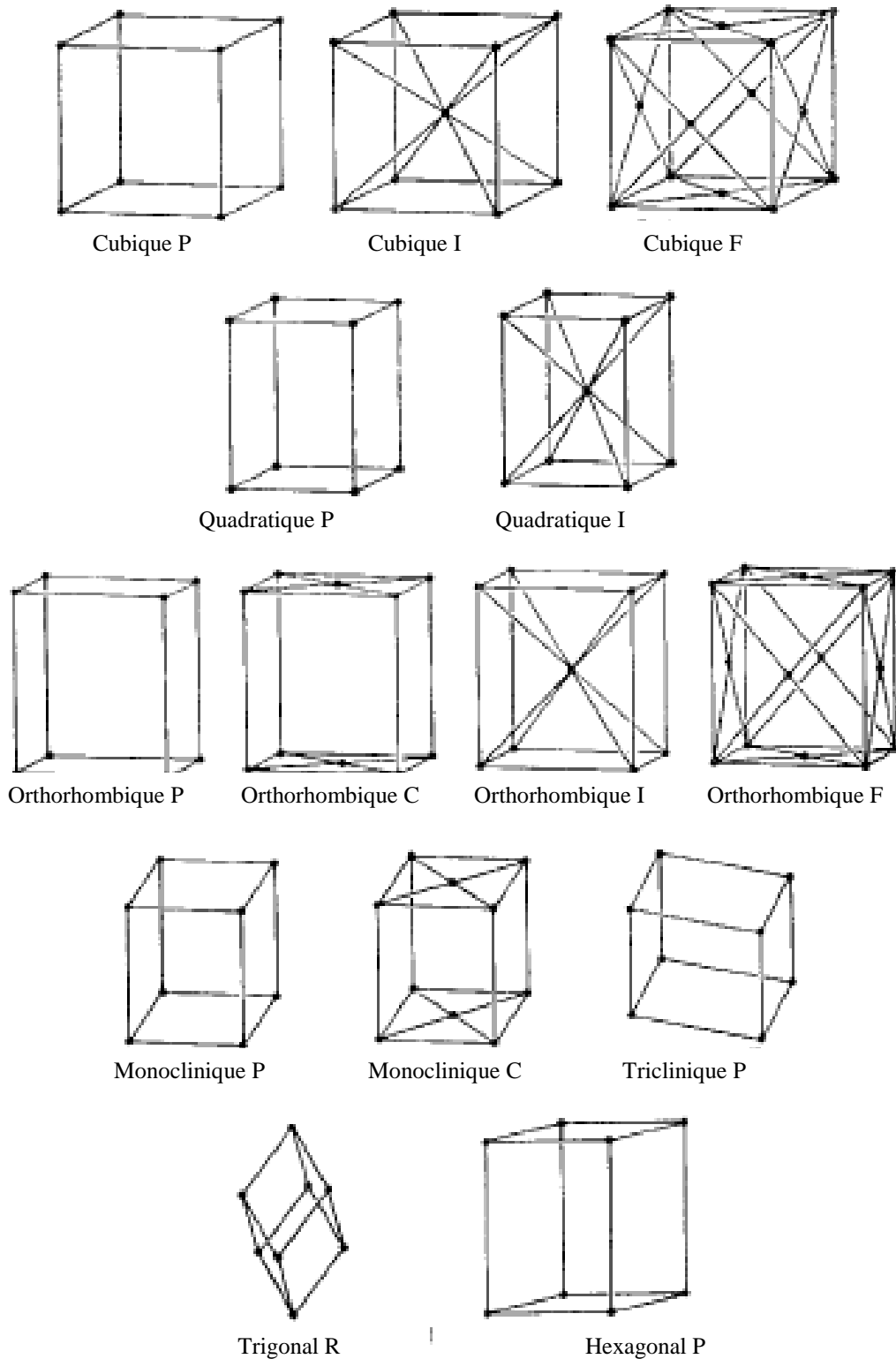


Fig.1.14 Les 14 réseaux de Bravais

1.4.3. Différents types de cristaux

On distingue quatre grandes catégories de cristaux suivant le type de force qui relie les atomes dans le cristal [32].

A) Cristaux métalliques

Chaque atome M perd un de ses électrons pour former M^+ . Des ions positifs baignent dans un solvant constitué par un gaz d'électrons délocalisés. La liaison métallique résulte de l'interaction coulombienne électrostatique entre les électrons libres et les charges positives des cations métalliques.

Exemples de cristaux métalliques: Fe, Ni, Cu

B) Cristaux covalents

Un cristal covalent est un cristal dans lequel les atomes sont unis par des liaisons covalentes. Cette liaison résulte de la mise en commun de paires d'électrons entre deux atomes. C'est une liaison très forte et rigide, qui est de plus dirigée, car les orbitales des électrons se superposent autant que possible.

Exemples de cristaux covalents: Si

C) Cristaux ioniques

La liaison ionique résulte de l'attraction électrostatique entre ions de charges opposées et de répulsion entre ions de même charge. C'est une liaison non orientée. Lorsqu'on a une très forte polarisation dans une liaison de covalence, cela tend alors vers un état se rapprochant de la liaison ionique.

Exemples de cristaux ioniques: NaCl

D) Cristaux moléculaires

C'est une association de molécules neutres. La liaison moléculaire vient des interactions électrostatiques faibles, du type de Van der Waals, assurant la cohésion de l'édifice, dont la densité est alors plutôt faible.

Exemples de cristaux moléculaires: H_2O , I_2

1.5. Paramètres cristallins du système étudié

Dans notre étude, les éléments mis en jeux sont le cuivre, le nickel et le fer dont les paramètres cristallographiques sont résumés au tableau 3.1.

Tab.1.2 Paramètres cristallographiques de Cu, Ni et Fe

Atome	Structure cristallographique	Paramètre de maille
Cuivre	Cubique à Faces Centrées (FCC: Face Centered Cubic)	3.61Å
Nickel	Cubique à Faces Centrées (FCC: Face Centered Cubic)	3.51Å
Fer	Cubique à Faces Centrées (FCC: Face Centered Cubic)	3.66Å
	Cubique Centré (BCC: Body Centered Cubic)	2.87Å

D'après le tableau 3.1, le fer peut exister sous deux formes cristallographiques: la structure cubique à faces centrées (FCC: Face Centerd Cubic) et structure cubique centré (BCC: Body Centered Cubic). La structure BCC est la structure à l'état naturel du fer cristallisé mais sous certaines conditions, à savoir la température, on peut obtenir la structure FCC. La température pour passer de la structure BCC à la structure FCC est de 1085°C.

1.6. Généralités sur la croissance cristalline

1.6.1. Définitions

Une *monocouche*, *MC*, est définie par la densité d'atomes nécessaires à la constitution d'un plan atomique complet d'un monocristal massif. Cette unité dépend donc du type de matériau et de l'orientation du plan à constituer. L'intérêt de cette unité est qu'elle indique la quantité de matière indépendamment de la dimension de la surface à constituer.[11]

Le *taux de couverture*, θ , exprime la quantité de matière déposée par unité de surface de l'échantillon.[11]

L'*épitaxie* est le fait que lorsqu'une couche d'un matériau donné est déposée sur un substrat, la structure de la couche est orientée par le substrat. Il existe donc une correspondance entre une ou plusieurs orientations cristallographiques de la couche déposée

avec celle du substrat. On a une *homoépitaxie* dans le cas où le substrat et le dépôt sont de même nature et *hétéroépitaxie* dans le cas contraire. [33,34]

1.6.2. Modes de croissance cristalline

La croissance est par définition un processus hors équilibre. En effet, à l'équilibre thermodynamique, les processus microscopiques s'annulent, par exemple la condensation est neutralisée par la réévaporation et il n'y a pas de croissance nette et le système reste stationnaire. L'état final de la croissance est influencé par la cinétique. En fonction des conditions de dépôt, certains processus microscopiques sont cinétiquement limités ou inversement un équilibre thermodynamique local est atteint. On parle alors d'une croissance localement à l'équilibre thermodynamique de surface. Dans ce cas, on peut traiter les résultats de la croissance à partir des considérations thermodynamiques. [11]

Expérimentalement, à l'équilibre thermodynamique, il existe essentiellement trois modes de croissance cristalline [35]:

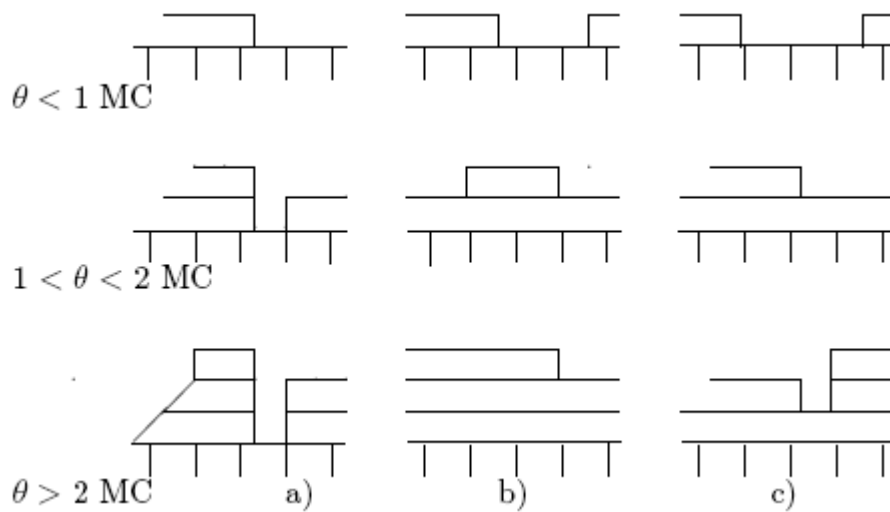


Fig.1.15 Présentation schématique des trois modes de croissance: (a) tridimensionnelle ou VW, (b) couche par couche ou FVM, (c) couche par couche suivie de la formation d'îlots ou SK, θ représente la couverture en monocouche (MC). [2]

- Le mode de croissance Volmer-Weber (VW) ou tridimensionnelle (3D). Dans ce cas, l'adsorbat ne mouille pas le substrat et les atomes nucléent directement sur la surface et croissent pour former des îlots tridimensionnels. (Fig.1.14 (a)).

- Le mode de croissance Frank van der Merve (FVM) ou couche par couche (2D). Dans ce mode, l'adsorbat mouille le substrat. Le remplissage d'une deuxième couche ne commence que lorsque la couche juste en dessous de celle-ci soit entièrement complétée. Cette croissance 2D se rencontre généralement dans le cas où l'adsorbat et le substrat sont de même nature chimique: homoépitaxie. (Fig.1.14 (b))
- Le mode de croissance Stranski-Krastanov (SK) qui est une croissance intermédiaire entre les deux premières. Après la formation d'une ou plusieurs couches, la croissance couche par couche devient défavorable cédant la place à une croissance 3D.

1.6.3. Paramètres de croissance cristalline

Plusieurs paramètres conditionnent le mode de croissance d'un adsorbat A sur un substrat S à savoir les énergies de surface et d'interface [36], les paramètres des mailles.

Soient γ_A l'énergie de surface de l'adsorbat A et γ_S celle du substrat S, et γ_{int} l'énergie de formation d'une interface entre A et S. La variation de l'énergie de formation d'une couche de A sur S est donnée par:

$$\Delta\gamma_{A/S} = \gamma_A - \gamma_S + \gamma_{int}$$

Le signe de $\Delta\gamma_{A/S}$ détermine le mode croissance de l'adsorbat A sur le substrat S.

Si $\Delta\gamma_{A/S} < 0$, la formation d'une couche continue de A sur S est favorable et on a une croissance couche par couche du type Frank van der Merve.

Si $\Delta\gamma_{A/S} > 0$, on a une croissance tridimensionnelle du type Volmer-Weber.

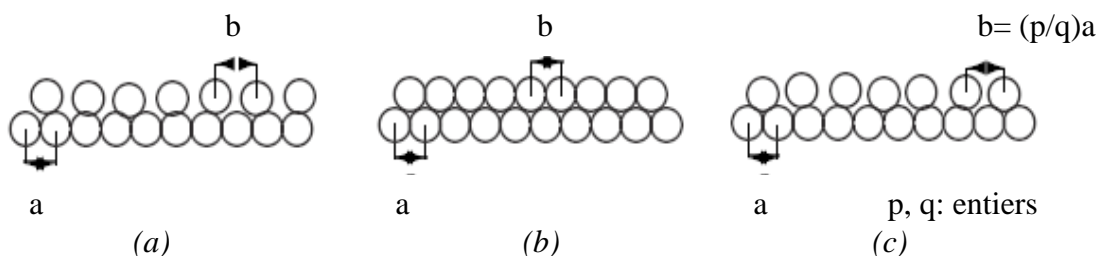


Fig.1.16 Schéma à une dimension de la croissance: (a) incommensurable où il n'existe pas de réseau de coïncidence entre l'adsorbat et le substrat (les cercles du bas représentent les atomes du substrat), (b) et (c) commensurable où, soit le réseau de l'adsorbat coïncide avec celui du substrat (b), soit seule une fraction d'atomes de l'adsorbat est localisée sur les sites de haute symétrie du substrat (c).[2]

Les paramètres de maille jouent aussi un rôle important dans le mode de croissance cristalline. Soient a le paramètre de maille de l'adsorbat A et b celui du substrat S. Suivant les valeurs du désaccord paramétrique entre A et S, on aura, outre les trois modes de croissance cités ci-dessus, des croissances commensurables ou incommensurables.

Si $b=a$ ou $b = (p/q).a$, avec p et q entiers, on a une croissance commensurable (Fig.1.16(b,c))

Si $a \neq b$ et si l'interaction entre le substrat et l'adsorbat est faible, on a une croissance incommensurable. Si par contre cette interaction est très forte, l'adsorbat est contraint d'ajuster son paramètre de maille avec celui du substrat et on a une croissance commensurable. Ce dernier cas peut conduire au mode de croissance Stranski-Krastanov (mode intermédiaire entre les modes de croissance 2D et 3D). En effet, auprès de la surface du substrat, l'adsorbat croît d'abord couche par couche due aux contraintes engendrées par la forte interaction entre les deux matériaux. Mais à une certaine distance de cette surface, l'influence du substrat est négligeable et l'adsorbat adopte une structure cristalline d'équilibre qui peut être différente de celle du substrat. Cette transformation peut entraîner une croissance tridimensionnelle.

D'une manière générale, la présence de contraintes à l'interface adsorbat-substrat tend à empêcher une croissance couche par couche. [37-39]

1.6.4. Mécanisme de croissance cristalline

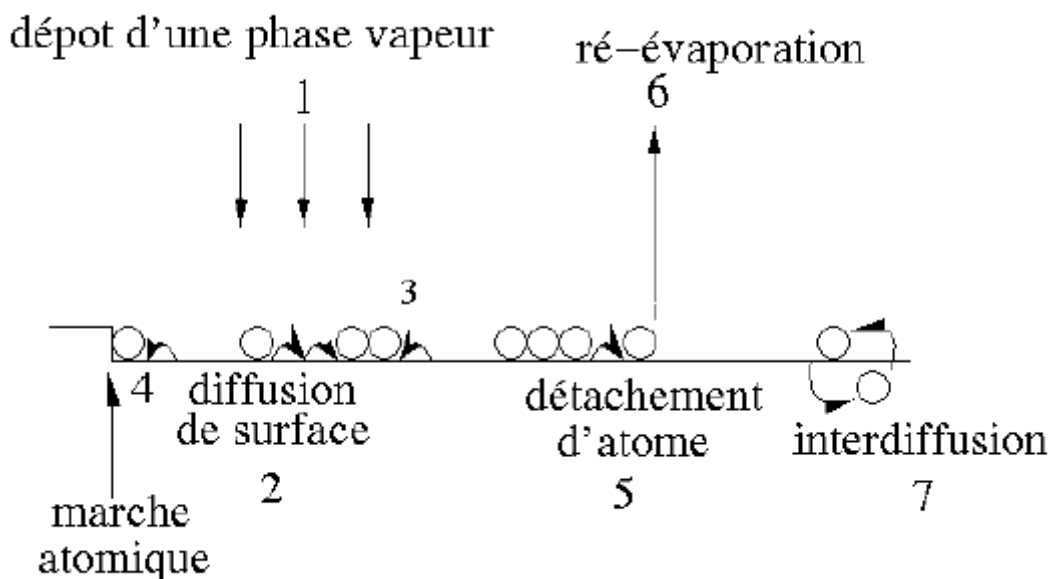


Fig.1.17 Les mécanismes microscopiques lors de la croissance cristalline [2]

Plusieurs mécanismes, au niveau atomique, interviennent lors de la croissance de couches d'adatoms sur un substrat. Les principaux mécanismes, qui sont à la base de la croissance cristallin, sont illustrés sur la figure 1.17.

- (1) Des atomes arrivent d'une phase vapeur sur la surface du substrat.
- (2) Ces atomes peuvent diffuser sur la surface en fonction de leurs énergies.
- (3) Les atomes déposés ou adatoms qui diffusent forment, en fonction de leur densité et des énergies de liaisons, des agrégats 2D ou 3D.
- (4) Lors de leur diffusion, ces adatoms peuvent aussi s'incorporer dans les marches atomiques et les défauts de surface.
- (5) Les atomes peuvent aussi se détacher de ces agrégats où ils étaient incorporés.
- (6) Le phénomène de réévaporation peut aussi intervenir mais c'est négligeable pour les métaux.
- (7) Une interdiffusion de surface peut également avoir lieu.

Chacun de ces processus est conditionné par plusieurs paramètres notamment la température du substrat et l'énergie des adatoms.

Chapitre 2

Les méthodes de la simulation numérique

2.1. Introduction

La naissance de la simulation numérique remonte aux débuts des années 50 quand les premiers ordinateurs ont pu être utilisés pour des usages civils. Depuis les années 80 et 90, les progressions constantes de la puissance des ordinateurs associées à l'abaissement considérable de leurs coûts ont ouvert la possibilité de réaliser des simulations numériques sur des ordinateurs personnels. Actuellement, il est possible de faire exécuter des simulations numériques sur des ordinateurs bon marché.

La simulation apporte des informations complémentaires aux outils théoriques. C'est un outil précieux pour la prédiction de propriétés thermodynamiques des systèmes au niveau moléculaire. Elle est et sera de plus en plus dans le futur une source de connaissance des phénomènes qui se déroulent à l'échelle moléculaire [40-42].

Basée sur la thermodynamique statistique, la simulation numérique nécessite des techniques d'échantillonnage des états du système et une description précise des interactions entre les atomes au sein du système à travers un potentiel d'interaction atomique. Ce dernier doit être précis pour réaliser des prédictions de qualité comparable à celle des mesures expérimentales.

Comportant beaucoup d'analogies avec la vraie expérimentation de laboratoire, la simulation numérique réalise des expériences virtuelles à partir des systèmes modèles. Son principe consiste à générer un grand nombre de configurations sur lesquelles des propriétés sont moyennées et égalisées à leur valeur macroscopique grâce au premier principe de la thermodynamique statistique.

Dans ce chapitre nous présentons les concepts essentiels de la thermodynamique statistique comme les ensembles statistiques, ensuite les techniques d'échantillonnage, dont la méthode de Monte Carlo et la Dynamique Moléculaire, et enfin le modèle de potentiel interatomique utilisé pour nos simulations à savoir le potentiel EAM (Embedded Atom Method).

Il existe beaucoup de références bibliographiques sur la simulation numérique [43-47].

2.2. Ensemble statistique

2.2.1. Notion d'ensemble statistique

Pour faciliter la compréhension des notions d'*ensemble statistique* et de *moyenne d'ensemble*, considérons l'exemple suivant. Dans une boîte, qui représente le système réel, se trouvent six balles de même taille mais de couleur différente : une blanche, deux rouges et trois vertes. Sans regarder dans la boîte, on tire une balle au hasard, on note sa couleur et on la remet dans la boîte. Si on répète cette opération plusieurs fois, par exemple 1000 fois, on va trouver que le nombre total de balles blanches, rouges et vertes tirées va apparaître dans les proportions 1 : 2 : 3 respectivement. Imaginons, maintenant, qu'on dispose de 1000 boîtes identiques à la boîte précédente, chacune contenant les mêmes type et nombre de balles : ces mille boîtes représentent un *ensemble statistique*. Si on tire cette fois, instantanément, une balle de chaque boîte et on note sa couleur, la proportion du nombre total des balles blanches, rouges et vertes obtenues respectera de nouveau le rapport 1 : 2 : 3 respectivement.

Cet exemple illustre que le résultat d'une expérience répétée sur une seule boîte est identique à celui obtenu avec une expérience sur un ensemble de plusieurs boîtes. [48,49]

Les proportions 1 : 2 : 3 sont des valeurs moyennes. Dans la première expérience, où l'on tire 1000 fois dans une boîte, les proportions obtenues sont des *moyennes temporelles*. La moyenne temporelle est la valeur obtenue au cours d'une mesure expérimentale d'une grandeur physique. En effet, lorsqu'on mesure par exemple la température d'un système, la valeur obtenue est le résultat des mouvements chaotiques et des collisions d'un très grand nombre de molécules. Ainsi, si cette propriété était observée sur une très petite échelle de temps, par exemple 10^{-8} s, on remarquerait que c'est une quantité fluctuante. Mais en pratique, le temps de mesure macroscopique est supérieur 1 ms, ce qui est très grand par rapport à l'échelle de temps des fluctuations. La valeur mesurée de la température apparaît donc comme constante. En d'autres termes, les valeurs des propriétés macroscopiques que l'on mesure sont des moyennes temporelles d'un très grand nombre d'états dégénérés appelés *configurations* du système [48,49]. C'est aussi la valeur que l'on trouve avec une simulation par Dynamique Moléculaire.

Par contre, dans la seconde expérience où l'on dispose de 1000 boîtes, les valeurs obtenues sont des *moyennes d'ensembles*. L'ensemble des 1000 boîtes, appelé *ensemble statistique*, est une collection des différentes *configurations* qui, dans le système réel, n'apparaîtraient qu'au cours du temps. Dans la méthode Monte Carlo, c'est la moyenne d'ensemble que l'on calcule. [48,49]

La *fonction de partition* caractérise le nombre total de configurations auxquelles le système peut accéder.

Afin de reproduire les expériences réelles par des simulations numériques, on doit utiliser des ensembles statistiques. Ces ensembles doivent reproduire les conditions macroscopiques dans lesquelles se déroulent les expériences: la température est constante par exemple.

2.2.2. Ensemble microcanonique (NVE)

Dans l'ensemble microcanonique, le nombre de particules N , le volume V et l'énergie E du système sont fixés. Il est utile pour des discussions théoriques et il peut être utilisé en Dynamique Moléculaire pour simuler les systèmes conservatifs car dans ce cas l'énergie est conservée au cours du temps.

2.2.3. Ensemble canonique (NVT ou $NV\beta$)

Dans l'ensemble canonique, le nombre de particules N , le volume V et la température T du système sont fixés. Il représente le type de système enfermé dans une paroi conductrice de chaleur mais imperméable aux particules. Le tout est ensuite placé dans un bain thermostaté qui fixe alors la température du système à une valeur T .

Soit H l'Hamiltonien du système, la fonction de partition s'écrit:

$$Z(V, \beta, N) = \sum_{\alpha} \exp(-\beta H(\alpha))$$

où $\beta = 1/k_B T$ est le facteur de Boltzmann, et k_B est la constante de Boltzmann.

La sommation parcourt l'ensemble des configurations α du système.

La probabilité d'avoir une configuration α est donnée par:

$$P(V, \beta, N; \alpha) = \frac{\exp(-\beta H(\alpha))}{Z(V, \beta, N)}$$

Connaissant la probabilité $P(\alpha)$ de trouver un système dans la configuration α , on peut calculer la moyenne de n'importe quelle variable thermodynamique $M(\alpha)$ par:

$$\langle M \rangle_{\alpha} = \sum_{\alpha} P(\alpha).M(\alpha)$$

Par exemple, l'énergie moyenne dans l'ensemble canonique est donnée par:

$$\langle E(N,V,\beta) \rangle = \sum_{\alpha} E(N,V,\beta;\alpha).P(N,V,\beta;\alpha)$$

2.2.4. Ensemble grand canonique (μVT ou $\mu V\beta$)

Dans cet ensemble, le potentiel chimique μ , le volume V et la température T sont conservés. L'utilisation de l'ensemble grand canonique est commode lorsqu'on travaille avec un système qui peut échanger non seulement de l'énergie mais aussi de la matière avec le milieu extérieur.

La fonction de partition est ici donnée par:

$$Z(V,\beta,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\alpha_N} \exp(-\beta(H_N(\alpha_N) - \mu N))$$

N étant le nombre de particules du système et H_N son Hamiltonien.

La probabilité d'avoir une configuration α_N (avec N particules) est donnée par:

$$P(V,\beta,\mu;\alpha_N) = \frac{\exp(-\beta(H_N(\alpha_N) - \mu N))}{Z(V,\beta,\mu)}$$

2.2.5. Ensemble isobare isotherme (NPT ou $NP\beta$)

Dans cet ensemble, les paramètres conservés sont le nombre de particules N , la température T du système et on travaille à pression constante P . La fonction de partition de cet ensemble est donnée par:

$$Z(N,P,T) = \sum_{\alpha} \sum_V \exp(-\beta(E_{\alpha} + PV))$$

Dans les différents ensembles statistiques que nous avons considérés ci-dessus, les moyennes ont un sens purement statistique, et sont définies sur l'ensemble de toutes les configurations accessibles au système par l'intermédiaire de la fonction de partition. Sachant que le nombre de configurations accessibles au système est très grand (tend vers l'infini si l'on fait des considérations quantiques), il est impossible, en simulation numérique, d'explorer complètement cet espace de configurations. Il est alors indispensable de réaliser des échantillonnages dont les résultats sont représentatifs de l'ensemble de configurations. Ces échantillonnages sont effectués à l'aide des outils tels la Dynamique Moléculaire et la méthode de Monte Carlo.

2.3. La méthode Monte Carlo

Une fois que la modélisation relative à un système physique donné a été choisie, la deuxième étape du travail consiste à déterminer les propriétés statistiques du modèle en effectuant une simulation. Pour déterminer ces propriétés statistiques, il faut calculer la fonction de partition du système qui se ramène au calcul d'une somme discrète de configurations de la forme :

$$Z = \sum_i \exp(-\beta U(i))$$

Où i est un indice parcourant l'ensemble des configurations accessibles au système.

En prenant un système de $M=100$ particules évoluant dans un espace à $D=3$ dimensions et en discrétisant chaque coordonnée de l'espace en $N=10$ points le nombre de configurations accessibles au système est égal à $N^{D.M}=10^{300}$, ce qui rend impossible le calcul complet de la fonction de partition. Il est donc nécessaire de disposer de méthodes spécifiques pour évaluer les intégrales multidimensionnelles. Une des techniques utilisées est la méthode dite de Monte Carlo avec un algorithme d'échantillonnage d'importance.

L'utilisation de la méthode Monte Carlo pour modéliser les problèmes de physique nous permet d'étudier des systèmes complexes en générant aléatoirement un grand nombre de configurations parmi l'infinité des configurations que peut occuper un système. La qualité d'une simulation Monte Carlo dépend donc du fait que les configurations générées sont représentatives ou non de l'ensemble de toutes les configurations.

2.3.1. Générateurs de nombres aléatoires

Les générateurs de nombres aléatoires constituent la base des simulations de Monte Carlo. Ils sont utilisés pour générer de nouvelles configurations et aussi pour décider de l'acceptation ou du rejet de ces configurations.

Le générateur de nombres aléatoires doit fournir des nombres issus d'une distribution uniforme. Pour que ces nombres soient vraiment aléatoires, il est nécessaire de satisfaire plusieurs critères : la moyenne, la variance, mais aussi tous les moments de la distribution doivent être ceux d'une distribution uniforme. De plus, les suites de nombres doivent être sans corrélation entre elles.

Comme les nombres sont représentés par un nombre fini d'octets en informatique, les générateurs sont forcément périodiques. Un critère nécessaire mais non suffisant est d'avoir une période très élevée. Pour des simulations avec un grand nombre de tirages, on doit s'assurer que la période du générateur reste très supérieure au nombre de tirages.

Il existe plusieurs algorithmes pour obtenir les générateurs de nombres aléatoires, l'un d'entre eux est basé sur l'équation suivante:

$$x_{n+1} = (ax_n + c) \bmod(m)$$

mod étant la fonction modulo. Ce type de relation génère une suite «pseudo aléatoire» de nombres entiers compris entre 0 et $(m-1)$. m donne la période du générateur.

2.3.2. Types d'échantillonnage

Considérons une fonction $y = f(x)$ qui a la forme d'une gaussienne illustrée sur la figure 2.1. On se propose de calculer l'intégrale:

$$I = \int_a^b f(x) dx$$

Avec la méthode Monte Carlo, le calcul de cette intégrale revient au calcul de la somme:

$$I \approx \frac{(b-a)}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i)$$

Le choix des points x_i détermine le type d'échantillonnage utilisé.

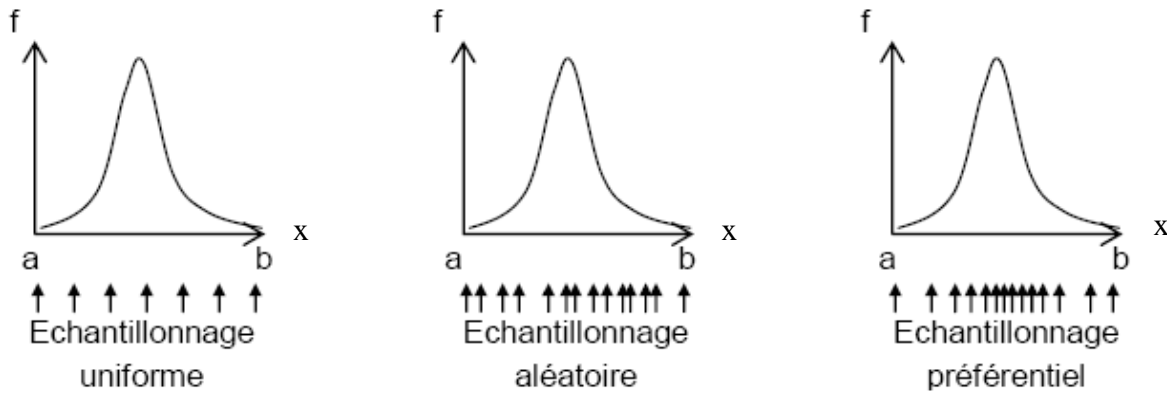


Fig.2.1 Illustration de l'échantillonnage uniforme, aléatoire et préférentiel [48]

Si les points x_i sont choisis uniformément et régulièrement sur l'intervalle $[a, b]$, c'est-à-dire que les x_i sont espacés régulièrement, on a un *échantillonnage uniforme*.

Si les points x_i sont choisis uniformément et aléatoirement sur l'intervalle $[a, b]$, c'est-à-dire que les x_i ne sont pas espacés régulièrement, on a un *échantillonnage aléatoire*.

Dans le cas où les x_i sont choisis préférentiellement dans une région particulière, par exemple au voisinage du pic, on a un *échantillonnage préférentiel*.

Une solution au problème d'évaluation de la fonction de partition Z , consiste à ne générer que les configurations les plus stables et qui participent donc le plus à l'évaluation des grandeurs thermodynamiques moyennes. C'est la stratégie adoptée par la méthode «échantillonnage préférentiel» introduite par Metropolis. [50]

2.3.3. Chaîne de Markov pour échantillonner un système à l'équilibre

En mécanique statistique, nous sommes intéressés par le calcul de la moyenne d'une grandeur A et non par la fonction de partition. Cette moyenne s'écrit sous la forme :

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i A_i \exp(-\beta U_i)}{Z}$$

Où i est un indice parcourant l'ensemble des configurations accessibles au système.

On rappelle, que la probabilité d'avoir la configuration i à l'équilibre est définie par:

$$P_i = \frac{\text{Exp}(-\beta U_i)}{Z}$$

Si l'on est capable de générer des configurations avec un même poids p_{eq} , la moyenne de A serait estimée par :

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{N} \sum_i^N A_i$$

Où N est le nombre de points calculés.

Ceci revient au calcul de l'intégrale de la section (2.3.2.) précédente.

La méthode introduite par Metropolis, Rosenbluth et Teller en 1953 [50], pour calculer cette somme consiste à générer une *dynamique stochastique Markovienne* stationnaire, entre configurations successives, qui converge vers la distribution d'équilibre p_{eq} , c'est-à-dire que l'on ne génère que les configurations les plus stables sous certaines conditions.

Avant d'expliciter ce point, nous allons introduire quelques définitions. Considérant l'ensemble des configurations i , on introduit un temps t prenant les valeurs discrètes associées au comptage des itérations dans la simulation. Ce temps n'a pas de relation directe avec le temps réel du système. On appelle $p(i,t)$, la probabilité du système d'être dans la configuration i au temps t .

On a une *dynamique stochastique* lorsque le passage d'une configuration à une autre est le choix d'une procédure aléatoire.

Markovien signifie que la probabilité d'aller vers une configuration j à l'instant $t+1$, sachant que le système était dans la configuration i à l'instant t , ne dépend pas des configurations du système pour des instants antérieurs (mémoire limitée à l'instant t); cette probabilité conditionnelle est notée $w(i \rightarrow j)$.

L'équation d'évolution du système est alors donnée par l'équation d'évolution suivante:

$$p(i, t+1) = p(i, t) + \sum_j (w(j \rightarrow i)p(j, t) - w(i \rightarrow j)p(i, t))$$

Cette équation traduit le bilan suivant : à l'instant $t+1$, la probabilité du système d'être dans l'état i est égale à celle de l'instant précédent, augmentée par la possibilité que le système qui se trouve dans n'importe quelle autre configuration puisse aller dans l'état i et diminuée par la possibilité que le système qui se trouvait dans l'état i puisse aller vers n'importe quelle autre configuration.

A l'instant initial $t = 0$, le système est placé dans une configuration initiale i_0 , afin que le système converge vers l'équilibre, avec l'équation d'évolution, on obtient l'ensemble des conditions suivantes :

$$\sum_j w(j \rightarrow i) \rho_j = \rho_i \sum_j w(i \rightarrow j)$$

ρ_i étant la densité de probabilité de la configuration i .

Une solution simple de ce système d'équations est donnée par :

$$w(j \rightarrow i) \rho_j = w(i \rightarrow j) \rho_i$$

Cette solution est connue sous le nom de *microréversibilité* ou de *bilan détaillé*. Elle exprime le fait que, dans l'état stationnaire, la probabilité que le système puisse aller d'un état d'équilibre i vers un état j est la même que celle d'aller d'un état d'équilibre j vers un état i . Pour des raisons pratiques, la quasi-totalité des algorithmes de Monte Carlo reposent sur cette solution.

L'équation du bilan détaillé peut être réécrite sous la forme :

$$\frac{w(i \rightarrow j)}{w(j \rightarrow i)} = \frac{\rho_j}{\rho_i} = \exp(-\beta(U_j - U_i))$$

Cela implique que les inconnues $w(i \rightarrow j)$ que l'on cherche à déterminer ne dépendent pas de la fonction de partition Z , qui est difficile à évaluer, mais uniquement du facteur de Boltzmann relié à l'énergie de chaque état qui peut être calculée.

2.3.4. Algorithme de Metropolis

Le choix du processus Markovien stationnaire pour satisfaire l'ensemble des équations de la microréversibilité est l'une des solutions qui satisfont aux conditions pour que les système converge vers l'équilibre. Afin d'obtenir des solutions des équations du bilan détaillé, c'est-à-dire d'obtenir $w(i \rightarrow j)$, notons que le processus stochastique élémentaire dans un algorithme de Monte Carlo est la succession de deux étapes :

- A partir d'une configuration i , on tire au hasard une configuration j , avec une probabilité $\alpha(i \rightarrow j)$
- Cette nouvelle configuration est acceptée avec une probabilité d'acceptation $\pi(i \rightarrow j)$

Ainsi, on a:

$$w(i \rightarrow j) = \alpha(i \rightarrow j) \cdot \pi(i \rightarrow j)$$

Dans l'algorithme original de Metropolis, et dans la plupart des algorithmes Monte Carlo, on choisit une fonction symétrique $\alpha(i \rightarrow j) = \alpha(j \rightarrow i)$. Dans ce cas, l'équation de la microréversibilité devient:

$$\frac{\pi(i \rightarrow j)}{\pi(j \rightarrow i)} = \exp(-\beta(U_j - U_i))$$

La solution choisie par Metropolis *et al* est [50]:

$$\begin{cases} \pi(i \rightarrow j) = 1 & \text{si } U_j \leq U_i \\ \pi(i \rightarrow j) = \exp(-\beta(U_j - U_i)) & \text{si } U_j > U_i \end{cases}$$

Ainsi, dans l'algorithme de Metropolis la nouvelle configuration j est toujours acceptée si son énergie est plus faible que celle de l'état original i :

Si par contre, l'énergie de cette nouvelle configuration est plus grande, la nouvelle configuration est acceptée avec la probabilité $\pi(i \rightarrow j) = \exp(-\beta(U_j - U_i))$: en comparant cette probabilité à un nombre aléatoire compris entre 0 et 1, si cette probabilité est supérieure au nombre aléatoire, la nouvelle configuration est acceptée, sinon, le déplacement est refusé et le système restera à son état initial.

En résumé, on accepte n'importe quelle configuration j avec la probabilité :

$$\pi(i \rightarrow j) = \min(1, \exp(-\beta(U_j - U_i)))$$

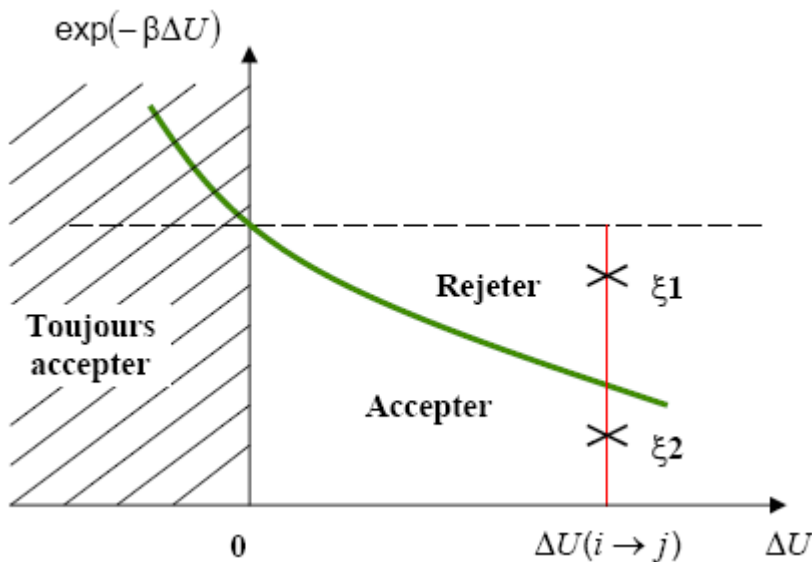


Fig.2.2 Critère d'acceptation de la méthode de Metropolis [48]

ξ_1, ξ_2 sont des nombres compris entre 0 et 1

Cependant, le calcul de la moyenne d'une variable thermodynamique ne peut commencer que lorsque le système a atteint l'équilibre. Ainsi dans une simulation de Monte Carlo, il y a généralement deux périodes : la première, où partant d'une configuration initiale, on réalise une dynamique afin d'amener le système près de l'équilibre ; la seconde période, où le système évolue au voisinage de l'équilibre, et où le calcul des moyennes est réalisé. En l'absence de critère précis, la durée de la première période n'est pas facilement prévisible. Une première méthode consiste à suivre l'évolution de l'énergie instantanée du système et à considérer que l'équilibre est atteint lorsque l'énergie se stabilise autour d'une valeur quasi-stationnaire. Une autre méthode plus précise consiste à estimer le temps de relaxation du système et de choisir un temps assez nettement supérieur à ce temps pour commencer la deuxième période.

2.4. La Dynamique moléculaire

La limitation intrinsèque de la simulation de Monte Carlo provient du fait qu'on ne considère pas la dynamique réelle du système. Pour des systèmes continus définis à partir d'un Hamiltonien classique, il est possible de résoudre les équations du mouvement pour l'ensemble des particules. Cette méthode offre le moyen de calculer précisément à partir de corrélations temporelles les propriétés dynamiques du système à l'équilibre. Cette méthode permet aussi de calculer à partir de corrélations spatiales les grandeurs statiques d'équilibre comme dans une simulation Monte Carlo afin d'être comparées directement à l'expérience.

Pour un système tridimensionnel, on peut résoudre les équations du mouvement pour des systèmes de quelques centaines à quelques dizaines de milliers de particules.

2.4.1. Equations du mouvement

Lors d'une simulation de Dynamique Moléculaire, on détermine l'évolution du système au cours du temps. Son principe consiste à suivre l'évolution, au cours du temps, de chaque particule du système à l'aide des équations du mouvement de ces particules.

Pour un système de N particules soumises à un champ de potentiel $U(r_{ij})$, l'équation du mouvement de chaque particule de masse m_i constante se déplaçant avec une vitesse v_i et soumise à une force f_i s'écrit :

$$f_i = m_i \frac{dv_i}{dt} = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2}$$

où f_i est la somme des forces appliquées par les $N-1$ particules.

$$f_i = - \sum_{j \neq i} \nabla_{r_{ij}} U(r_{ij})$$

2.4.2. Algorithme de Verlet

Pour résoudre numériquement les équations du mouvement, qui sont des équations différentielles, il faut les discrétiser en temps. Il existe une grande variété de méthode pour résoudre les équations du mouvement. La méthode proposée par Verlet est celle pour laquelle l'énergie du système est conservée. Cet algorithme s'utilise donc dans l'ensemble microcanonique (NVE). L'algorithme proposé par Verlet est historiquement l'un des premiers introduit et il reste encore l'un des plus utilisés actuellement.

Pour des raisons de simplicité, nous considérons un système constitué de N particules identiques et nous appelons r , un vecteur à $3N$ composantes: $r = (r_1, r_2, \dots, r_N)$, où r_i désigne le vecteur position de la particule i . L'équation d'évolution du système peut s'écrire formellement comme :

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = f(r(t))$$

En faisant un développement de Taylor, on a :

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(r(t))}{2m}(\Delta t)^2 + \frac{d^3 r}{dt^3}(\Delta t)^3 + O((\Delta t)^4)$$

et de manière similaire,

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{f(r(t))}{2m}(\Delta t)^2 - \frac{d^3 r}{dt^3}(\Delta t)^3 + O((\Delta t)^4)$$

En sommant ces deux équations, on obtient :

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + \frac{f(r(t))}{m}(\Delta t)^2 + O((\Delta t)^4)$$

Le calcul de la nouvelle position est donc effectué avec une précision de l'ordre de $(\Delta t)^4$. Cet algorithme n'utilise pas les vitesses des particules pour calculer les nouvelles positions, vitesses qui requiert de calculer la dérivée des trajectoires $r(t)$. On peut toutefois déterminer les vitesses par:

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O((\Delta t)^2)$$

L'une des caractéristiques principales de l'algorithme de Verlet est sa faible dérive en énergie du système pour un temps long.

2.4.3. Algorithme leapfrog

L'algorithme leapfrog est apparenté à celui de Verlet. Son principe consiste à calculer les vitesses pour des intervalles de temps demi-entiers et les positions sont obtenues pour les intervalles de temps entiers. Si on définit les vitesses pour les temps $t + \Delta t/2$ et $t - \Delta t/2$:

$$v(t + \Delta t/2) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t)}{\Delta t}$$

$$v(t - \Delta t/2) = \frac{r(t) - r(t - \Delta t)}{\Delta t}$$

on obtient:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t + \Delta t/2) \times \Delta t$$

et de manière similaire, on a:

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t - \Delta t/2) \times \Delta t$$

en faisant intervenir la force, on obtient:

$$v(t + \Delta t/2) = v(t - \Delta t/2) + \frac{f(t)}{m} \Delta t + O(\Delta t^3)$$

Cet algorithme est identique à l'algorithme de Verlet pour le calcul des trajectoires. Par contre, il peut être différent pour le calcul des variables thermodynamiques car la moyenne de l'énergie potentielle est calculée aux temps entiers, car elle fait intervenir les positions, tandis que la moyenne de l'énergie cinétique est calculée aux temps demi-entiers, car elle fait intervenir les vitesses.

2.4.4. Dynamique moléculaire dans d'autres ensembles

L'algorithme de Verlet et l'algorithme leapfrog sont adaptés pour des simulations dans l'ensemble microcanonique. Toutefois, cet ensemble ne modélise pas les conditions dans les expériences réelles. En effet, en général, on travaille à température constante ou à pression constante.

Il existe différentes méthodes qui permettent de travailler dans des ensembles autres que l'ensemble microcanonique. L'une des difficultés de l'utilisation de la Dynamique Moléculaire dans un ensemble statistique à température ou à pression constante est de maintenir T et ou P constants en moyenne, même si les valeurs instantanées de la pression et de la température peuvent fluctuer. En effet, dans un ensemble canonique NVT par exemple, il faut fixer la valeur moyenne de la température d'un système dont les particules s'agitent et créent de ce fait un échauffement. La solution trouvée est de considérer que le système est plongé dans un bain thermostaté.

Le thermostat d'Andersen consiste à choisir périodiquement une particule du système choisie au hasard et à lui attribuer une vitesse répondant à une loi de distribution de Boltzmann. Cela revient à considérer que périodiquement, une particule du système choisie au hasard entre en collision avec une particule imaginaire du bain thermostaté. Les inconvénients de cette méthode sont que l'énergie totale n'est plus conservée et que la fonction d'auto corrélation de la vitesse qui sert à calculer le coefficient de diffusion n'est plus exacte puisque certaines vitesses instantanées sont modifiées.

Le thermostat de Nosé-Hoover propose un autre formalisme dans lequel les simulations sont réalisées sur la réunion de l'ensemble statistique et du bain thermostaté. L'énergie s'échange librement entre l'ensemble statistique et le bain qui dispose d'une certaine inertie thermique permettant de contrôler la température au sein du système modélisé. Une méthode similaire permet d'imposer la pression du système en couplant le système modèle avec un large volume tampon. [48]

2.5. Effets de bord et interaction à longue distance

Dans les simulations de Monte Carlo ou de Dynamique Moléculaire, on utilise des cellules ou boîtes fictives dans lesquelles sont placées les particules à étudier. Ces boîtes sont de taille finie et les effets de bord sont très importants. Pour limiter ces effets de bords, on applique les conditions aux limites périodiques ou la *méthode du minimum image*: chaque cellule est répliquée dans les trois (ou deux) dimensions, en gardant la même position relative

pour chaque particule (Fig.2.3), pour avoir un système de taille infinie ou de surface infinie dans le cas où les répliques sont faites à deux dimensions.

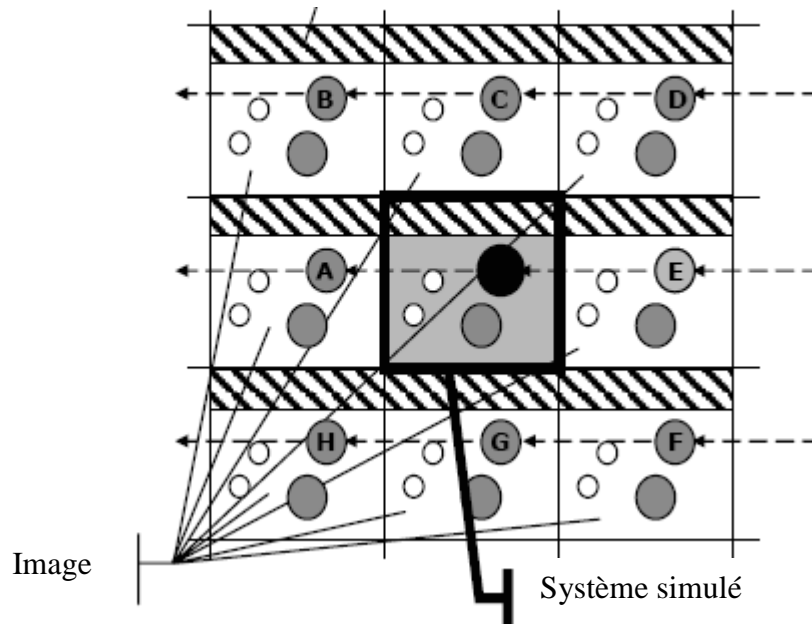


Fig.2.3 Illustration de la méthode du minimum image [48]

Au cours de la simulation, lorsqu'une particule se déplace dans la boîte originale, ses images périodiques dans chaque boîte avoisinante se déplacent exactement de la même manière. Ainsi, si l'un des mouvements aura pour effet de déplacer l'une des particules en dehors de la boîte centrale, celui-ci aura pour effet secondaire de déplacer l'une de ses images à l'intérieur de la cellule centrale; le nombre total de particules reste ainsi inchangé. Il n'est pas nécessaire, non plus, de stocker les coordonnées de toutes les particules images dans une simulation, mais uniquement celles de la boîte centrale. De même, les forces appliquées sur une particule dans la boîte centrale sont identiques à celles appliquées sur chaque image de cette particule dans les boîtes images.

L'énergie de la particule noire dans la boîte centrale doit être calculée à partir des interactions avec toutes les particules, y compris les particules images.

En général, les potentiels d'interaction des particules ont une portée très longue, comme c'est le cas pour les interactions coulombiennes. Néanmoins, leurs intensités deviennent négligeables à partir d'une certaine distance. On impose alors un rayon de coupure r_c pour le calcul explicite des interactions; ceci signifie que lorsqu'on calcule l'énergie d'une particule donnée à partir des contributions des autres particules, on ne considère que les particules dont

la distance par rapport à ce centre est inférieure à r_c , les interactions entre centres de force situés à une distance supérieure à r_c ne sont pas prises en compte.

2.6. Choix de la technique d'échantillonnage

La méthode de Dynamique Moléculaire et la méthode Monte Carlo constituent les deux grandes catégories de la simulation numérique classique.

La Dynamique Moléculaire consiste à suivre, au cours du temps, les trajectoires des particules du système puis calculer les grandeurs physiques à partir de l'évolution spatiale de ces particules. Cette technique utilise donc la moyenne temporelle pour la détermination des grandeurs sur lesquelles on s'intéresse. Les trajectoires sont évaluées à partir des forces appliquées sur chaque particule, et ces forces appliquées sont dérivées d'un potentiel d'interaction entre les particules. (Fig.2.4)

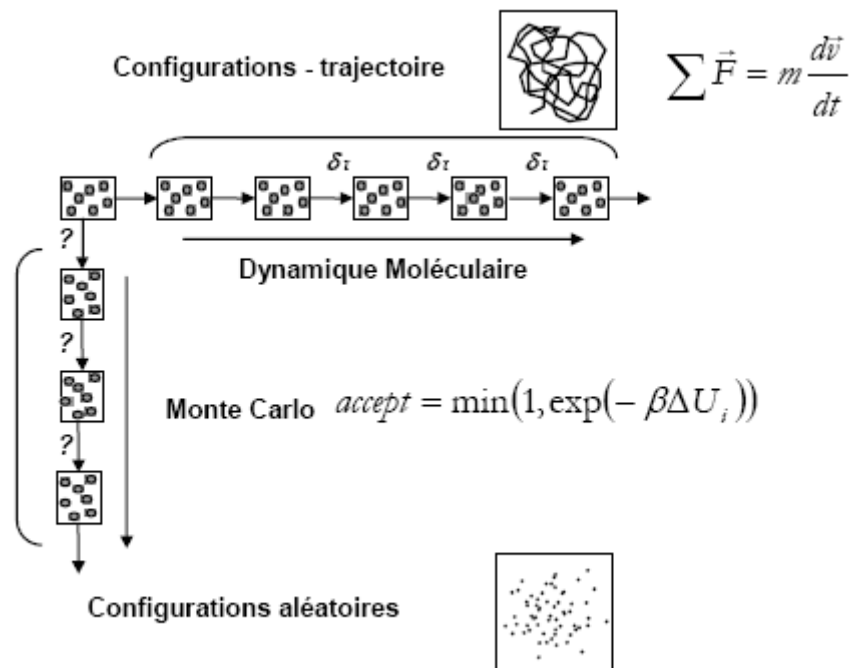


Fig.2.4 Dynamique Moléculaire et Monte Carlo [48]

Le principe de la méthode Monte Carlo consiste à générer un grand nombre de configurations du système et faire le calcul des grandeurs physiques voulues en faisant la moyenne sur toutes ces configurations. Cette méthode utilise donc la moyenne d'ensembles pour effectuer l'estimation des variables à étudier. L'acceptation ou le rejet d'une configuration

donnée est conditionnée par la valeur de l'énergie du système pour cette configuration. Cette énergie est évaluée à partir d'un potentiel d'interaction entre les particules. (Fig.2.4)

La Dynamique Moléculaire et la méthode Monte Carlo sont deux méthodes équivalentes dès lors que l'échantillonnage du système de l'ensemble statistique a été effectué correctement [51].

Toutefois seule la méthode de Dynamique Moléculaire peut fournir directement des données de nature dynamique, par exemple les coefficients de transports, qui sont évaluées à partir du déplacement moyen des particules.

Par contre, la méthode de Monte Carlo est moins coûteuse en temps de calcul car elle ne nécessite pas le calcul des forces qui agissent sur les particules et reste particulièrement adaptée à l'étude des systèmes en équilibre.

On choisira donc l'une ou l'autre des deux méthodes selon la nature des informations que l'on souhaite obtenir, et la nature des expériences avec lesquelles on comparera les résultats des simulations. C'est aussi l'ensemble statistique d'étude qui peut guider le choix de la méthode d'échantillonnage. La simulation numérique dans un ensemble statistique donné se prête souvent mieux à l'une des deux méthodes. C'est le cas par exemple des ensembles dans lesquels le nombre de molécules N fluctue, comme l'ensemble grand canonique, qui s'applique mieux à un algorithme de Monte Carlo qu'à une simulation de Dynamique Moléculaire.

2.7. Le potentiel interatomique EAM

2.7.1. Forme analytique du potentiel EAM

L'utilisation de la méthode Monte Carlo ou la Dynamique Moléculaire nécessite l'emploi d'un potentiel pour modéliser les interactions entre les particules. Le choix de ce potentiel est primordial pour la qualité des résultats de la simulation.

Il existe plusieurs potentiels développés pour le besoin de simuler les divers types de systèmes:

- le potentiel de Lenard Jones ou de Morse pour l'étude des particules en interaction faible, comme les gaz parfaits. [52,53]
- le modèle de Born pour les systèmes ioniques. [54,55]
- les potentiels pour les particules à liaisons covalentes. [56-66]

- la Théorie du Milieu Effectif (MET: Medium Effective Theory) ou le potentiel EAM (Embedded Atom Method) pour les systèmes métalliques [67-81]

Le potentiel EAM (Embedded Atom Method) a été introduit dans les années 80 par Daw *et al* [69-72]. Le principe de cette méthode consiste à traiter chaque atome comme une impureté vis à vis des autres atomes du système. Ce potentiel a été développé pour traiter les systèmes métalliques.

Dans ce formalisme, l'énergie d'un atome i est donnée par:

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \Phi_{ij}(r_{ij}) + F(\rho_i(r_{ij}))$$

Cette équation se traduit par: l'énergie totale d'un atome i est égale à la somme de toutes les énergies d'interaction de paire ($\sum_{j \neq i} \Phi_{ij}(r_{ij})$) de cet atome avec ses atomes voisins augmentée de l'énergie ($F(\rho_i(r_{ij}))$) nécessaire pour insérer cet atome dans le milieu où règne une densité électronique ($\rho_i(r_{ij})$) créée par les autres atomes de ce milieu.

L'énergie totale du cristal est obtenue en sommant l'énergie de chaque atome, soit:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \Phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i)$$

Pour calculer $\sum_{j \neq i} \Phi_{ij}(r_{ij})$, $F(\rho_i(r_{ij}))$, $\rho_i(r_{ij})$ nous utilisons la méthode proposée par Johnson *et al* [80,81]. Les valeurs calculées sont valables pour 16 éléments métalliques:

- Densité électronique créée par les atomes j au site i

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f_j(r_{ij})$$

avec

$$f_j(r_{ij}) = \frac{f_e \exp \left[-\beta \left(\frac{r_{ij}}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left(\frac{r_{ij}}{r_e} - \lambda \right)^{20}}$$

- Energie d'insertion d'un atome dans un milieu de densité électronique $\rho_i(r_{ij})$

$$\begin{cases} F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left(\frac{\rho}{0.85\rho_e} - 1 \right)^i & \text{pour } \rho < 0.85\rho_e \\ F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i & \text{pour } 0.85\rho_e \leq \rho < 1.15\rho_e \\ F(\rho) = F_e \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta & \text{pour } 1.15\rho_e \leq \rho \end{cases}$$

- Potentiel d'interaction de paire entre les atomes i et j de même espèce

$$\Phi_{ij}(r_{ij}) = \frac{A \exp \left[-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left(\frac{r_{ij}}{r_e} - \kappa \right)^{20}} - \frac{B \exp \left[-\beta \left(\frac{r_{ij}}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left(\frac{r_{ij}}{r_e} - \lambda \right)^{20}}$$

pour i et j de nature différente, on a

$$\Phi_{ij}(r_{ij}) = \frac{1}{2} \left(\frac{f_j(r_{ij})}{f_i(r_{ij})} \Phi_{ii}(r_{ij}) + \frac{f_i(r_{ij})}{f_j(r_{ij})} \Phi_{jj}(r_{ij}) \right)$$

Les valeurs des paramètres sont données au tableau 2.1.

Tab.2.1 Paramètres pour le potentiel EAM [79]

	Cu	Ag	Au	Ni	Pd	Pt	Al	Pb
r_e	2.556162	2.891814	2.885034	2.488746	2.750897	2.771916	2.886166	3.499723
f_e	1.554485	1.106232	1.529021	2.007018	1.595417	2.336509	1.392302	0.647872
ρ_e	22.150141	15.539255	21.319637	27.984706	22.770550	34.108882	20.226537	8.906840
α	7.669911	7.944536	8.086176	8.029633	7.605017	7.079952	6.942419	8.468412
β	4.090619	4.237086	4.312627	4.282471	4.056009	3.775974	3.702623	4.516486
A	0.327584	0.266074	0.230728	0.439664	0.385412	0.449644	0.251519	0.134878
B	0.468735	0.386272	0.336695	0.632771	0.545121	0.593713	0.313394	0.203093
κ	0.431307	0.425351	0.420755	0.413436	0.425578	0.413484	0.395132	0.425877
λ	0.86214	0.850703	0.841511	0.826873	0.851156	0.826967	0.790264	0.851753
F_{n0}	-2.176490	-1.729619	-2.930281	-2.693996	-2.320473	-4.099542	-2.806783	-1.419644
F_{n1}	-0.140035	-0.221025	-0.554034	-0.066073	-0.421263	-0.754764	-0.276173	-0.228622
F_{n2}	0.285621	0.541558	1.489437	0.170482	0.966525	1.766503	0.893409	0.630069
F_{n3}	-1.750834	-0.967036	-0.886809	-2.457442	-0.932685	-1.578274	-1.637201	-0.560952
F_0	-2.19	-1.75	-2.98	-2.70	-2.36	-4.17	-2.83	-1.44
F_1	0	0	0	0	0	0	0	0
F_2	0.702991	0.983967	2.283863	0.282257	1.966273	3.474733	0.929508	0.921049
F_3	0.683705	0.520904	0.494127	0.102879	1.396717	2.288323	-0.682320	0.108847
η	0.921150	1.149461	1.286960	0.509860	1.399758	1.393490	0.779208	1.172361
F_e	-2.191675	-1.751274	-2.981365	-2.700493	-2.362609	-4.174332	-2.829437	-1.440494

	Fe	Mo	Ta	W	Mg	Co	Ti	Zr
r_e	2.481987	2.728100	2.860082	2.740840	3.196291	2.505979	2.933872	3.199978
f_e	1.885957	2.723710	3.086341	3.487340	0.544323	1.975299	1.863200	2.230909
ρ_e	20.041463	29.354065	33.787168	37.234847	7.132600	27.206789	25.565138	30.879991
α	9.818270	8.393531	8.489528	8.900114	10.228708	8.679625	8.775431	8.559190
β	5.236411	4.476550	4.527748	4.746728	5.455311	4.629134	4.680230	4.564902
A	0.392811	0.708787	0.611679	0.882435	0.137518	0.421378	0.373601	0.424667
B	0.646243	1.120373	1.032101	1.394592	0.225930	0.640107	0.570968	0.640054
κ	0.170306	0.137640	0.176977	0.139209	0.5	0.5	0.5	0.5
λ	0.340613	0.275280	0.353954	0.278417	1.0	1.0	1.0	1.0
F_{n0}	-2.534992	-3.692913	-5.103845	-4.946281	-0.896473	-2.541799	-3.203773	-4.485793
F_{n1}	-0.059605	-0.178812	-0.405524	-0.148818	-0.044291	-0.219415	-0.198262	-0.293129
F_{n2}	0.193065	0.380450	1.112997	0.365057	0.162232	0.733381	0.683779	0.990148
F_{n3}	-2.282322	-3.133650	-3.585325	-4.432406	-0.689950	-1.589003	-2.321732	-3.202516
F_0	-2.54	-3.71	-5.14	-4.96	-0.90	-2.56	-3.22	-4.51
F_1	0	0	0	0	0	0	0	0
F_2	0.200269	0.875874	1.640098	0.661935	0.122838	0.705845	0.608587	0.928602
F_3	-0.148770	0.776222	0.221375	0.348147	-0.226010	-0.687140	-0.750710	-0.981870
η	0.391750	0.790879	0.848843	-0.582714	0.431425	0.694608	0.558572	0.597133
F_e	-2.539945	-3.712093	-5.141526	-4.961306	-0.899702	-2.559307	-3.219176	-4.509025

2.7.2. Allure du potentiel EAM

Nous présentons aux figures suivantes les allures des potentiels d'interaction de paires pour les éléments que nous avons étudiés, à savoir le cuivre, le nickel et le fer. La figure 2.5 illustre les potentiels entre atomes identiques tandis que la figure 2.6 présente ceux des atomes de type différent. Ces potentiels caractérisent les interactions de répulsion et d'attraction entre deux atomes.

La figure 2.7 illustre l'allure de la fonction $F(\rho)$ du potentiel EAM en fonction de la densité électronique ρ du milieu. Cette fonction représente l'énergie nécessaire pour insérer un atome dans ce milieu qui est caractérisé par une densité électronique ρ .

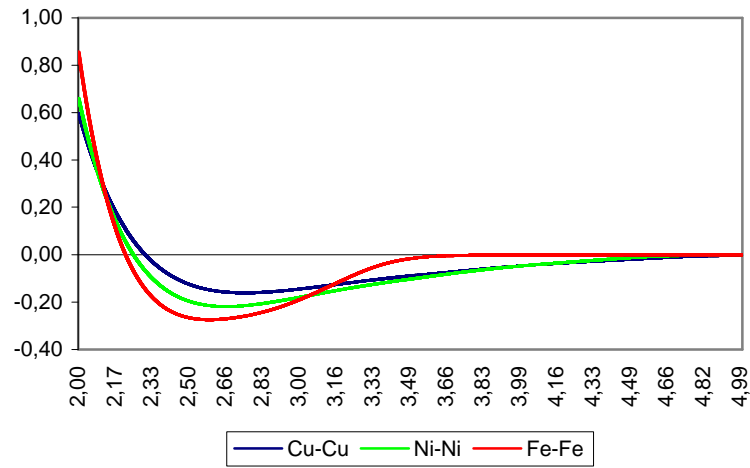


Fig.2.5 Potentiel d'interaction de paire (en eV) en fonction de la distance (en Å) entre deux atome de même espèce

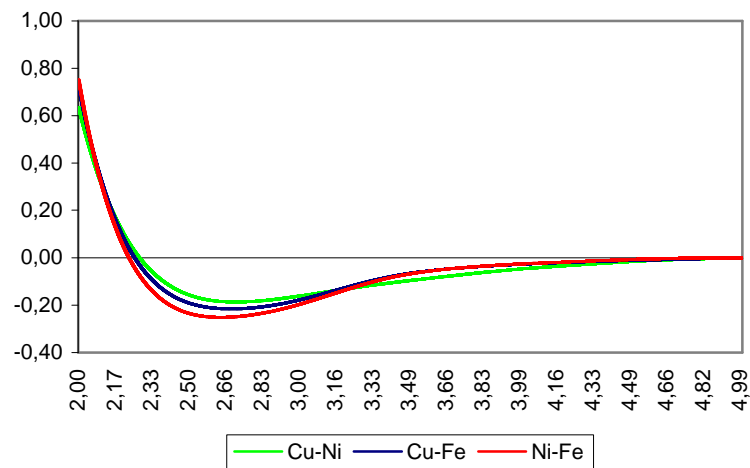


Fig.2.6 Potentiel d'interaction de paire [eV] en fonction de la distance [Å] entre deux atomes de types différents

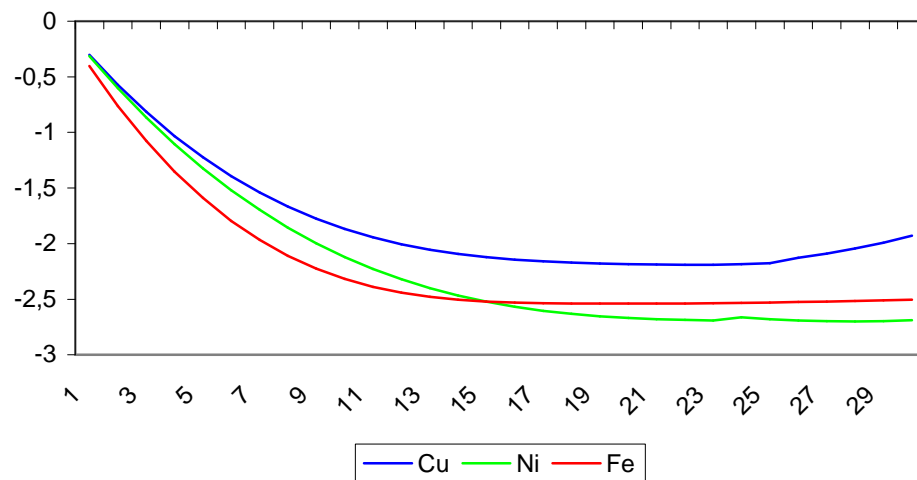


Fig.2.7 Variation de $F(\rho)$ [eV] en fonction de la densité électronique ρ [eV/Å³]

Chapitre 3

**Etude du système $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{Cu}(111)$
par simulation Monte Carlo**

3.1. Introduction

Les couches minces à base de cuivre, de fer et du nickel ou de leurs alliages sont très étudiées actuellement en raison de leurs nombreuses applications technologiques. Ces éléments entrent par exemple dans la fabrication des matériaux qui présentent des propriétés de magnétorésistance géante: la résistance du matériau change avec le champ magnétique qui lui est appliqué. [82-91]

Notre travail est basé sur l'utilisation de la Dynamique Moléculaire et de la méthode Monte Carlo pour étudier le système $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{Cu}(111)$.

Avec la méthode Monte Carlo, nous avons étudié l'influence des proportions de Fe et Ni, de la température du substrat sur la structure cristalline et le seuil de percolation de couche de Fe et/ou Ni sur le substrat de Cu. Lors de la croissance des couches, le remplissage d'une couche n'est pas instantané mais se fait petit à petit par formation d'îlots isolés. Le *seuil de percolation* est le taux de remplissage d'une couche pour lequel les îlots se fusionnent, on dit qu'il y a *coalescence*.

Dans les simulations Monte Carlo, les paramètres utilisés sont:

- les proportions de Fe et Ni dans chaque couche déposée sur le substrat de Cu. Ces proportions, données en nombre d'atomes, sont: 25% de Fe et 75% de Ni, 50% de Fe et 50% de Ni, 75% de Fe et 25% de Ni. Nous avons aussi étudié le cas du pur Fe ou pur Ni sur le Cu.
- la température du substrat de Cu: 230K et 300K

3.2. Etude des structures cristallines

Dans cette étude, nous avons procédé comme suit:

1- On génère un système constitué de 2 régions différentes:

a- Une région inférieure (substrat) constituée de 5 couches de Cu. Les atomes des 3 couches supérieures du substrat sont mobiles tandis que ceux des 2 couches inférieures sont fixes pour garder l'orientation cristallographique. Chaque couche est constituée de 10×20 mailles élémentaires, et chaque maille contient 2 atomes. Chaque couche contient donc 400 atomes et le substrat est constitué de 2000 atomes. La structure du substrat est CFC et son orientation est 111.

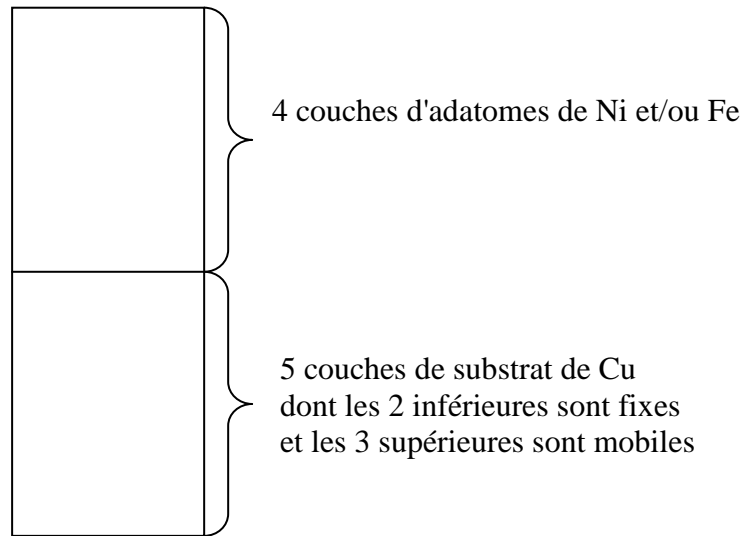


Fig.3.1 Présentation schématique du système étudié

b- Une région supérieure constituée de 4 couches d'adatoms. Cette région a la même caractéristique que le substrat: structure CFC, orientation 111, 400 atomes par couche. Pour un système donné, chaque couche contient une proportion bien déterminée de Fe et Ni soit 100%Fe ou 100%Ni ou 25%Fe/75%Ni ou 50%Fe/50%Ni ou 75%Fe/25%Ni. Les proportions sont données en nombre d'atomes.

2- On calcule l'énergie (U_i) de cette configuration initiale. Pour cela, nous avons utilisé le potentiel EAM.

3- On génère une nouvelle configuration en faisant déplacer chaque atome des couches mobiles (3 couches supérieures du substrat + 4 couches d'adatoms). 4- On calcule l'énergie (U_f) de la nouvelle configuration.

5- a- Si $U_f < U_i$: on garde la nouvelle configuration (calculée à l'étape 3) pour générer la configuration suivante.

b- Si $U_f \geq U_i$: on calcule la probabilité d'acceptation $P = e^{-\frac{U_f - U_i}{kT}}$ et on génère un nombre au hasard r compris entre 0 et 1. K étant la constante de Boltzmann et T la température du système (230K ou 300K dans notre cas)

Si $P > r$, on prend la configuration de l'étape 3 pour générer une nouvelle configuration sinon ($P < r$), on garde l'ancienne configuration.

6- On répète les étapes 3, 4, 5 pendant 200 000 cycles.

Après cela, on répète encore ces étapes 3, 4, 5 pendant 200 000 nouvelles cycles en faisant la moyenne des positions des atomes entre chaque cycle.

7- On obtient donc à la fin les positions moyennes des atomes pour 200 000 configurations. Et on calcule à partir de cette moyenne les grandeurs qui nous intéressent: la structure obtenue, le phénomène de relaxation intercouche.

3.2.1. Le système Fe/Cu(111)

Le tableau 3.1 résume les résultats sur les distances entre deux couches consécutives, les distances inter atomiques pour le système constitué de couches de fer sur un substrat de cuivre.

Tab.3.1. Distances intercouches, distances interatomiques pour le système Fe/Cu en fonction de la température du substrat

Couche	Distance intercouche (Å)		Distance interatomique (Å)	
	230K	300K	230K	300K
4 ^{ème} couche (Fe)	2.10	2.10	2.51	2.51
3 ^{ème} couche (Fe)	2.07	2.07	2.51	2.50
2 ^{ème} couche (Fe)	2.08	2.09	2.51	2.51
1 ^{ère} couche (Fe)	2.08	2.08	2.51	2.51
Substrat (Cu)	2.13	2.13	2.50	2.50

Le tableau 3.2 donne les résultats sur les structures cristallographiques des couches ainsi que leurs orientations.

Tab.3.2. Structure et orientation des couches (en %) en fonction de la température du substrat

Couche	FCC (111)		BCC (110)	
	230K	300K	230K	300K
4 ^{ème} couche (Fe)	98.50	99.00	1.50	1.00
3 ^{ème} couche (Fe)	26.50	27.50	73.50	72.50
2 ^{ème} couche (Fe)	29.00	30.00	71.00	70.00
1 ^{ère} couche (Fe)	27.50	27.50	72.50	72.50
Substrat (Cu)	100.00	100.00	0.00	0.00

D'après le tableau 3.1, on voit que les distances intercouches et interatomiques ne varient pas beaucoup en fonction de la température du substrat.

La distance 2.13Å du substrat indique une relaxation du plan supérieur de ce substrat par rapport à la valeur normale qui est de 2.08Å.

Les distances interatomiques de 2.51Å se situent entre, d'une part celle de la structure BCC (110) du fer qui est de 2.48Å et d'autre part celles des structures FCC (111) du cuivre et du fer qui sont de 2.55Å et 2.58Å respectivement.

Pour une même température, la distance intercouche augmente en partant de la couche juste sur le substrat (1^{ère} couche) vers la couche à la surface de l'échantillon (4^{ème} couche).

La distance 1^{ère} couche-substrat de 2.08Å est la même que la distance intercouche pour les plans (111) du cuivre. Remarquons que cette valeur est aussi assez proche de la distance intercouche pour les plans (110) du fer qui est de 2.03Å.

Par contre la distance 4^{ème} couche-3^{ème} couche qui est de 2.10Å est plus proche d'une distance intercouche pour les plans (111) du fer dont la valeur est 2.11Å.

Ces constatations sur les distances intercouches sont confirmées par les résultats sur les structures et orientations des couches (tableau 3.2). Les proportions des structures FCC (111) et BCC (110) sont respectivement de 27.5% et 72.5% pour la couche interne pour s'inverser à 99.0% et 1.0% pour la couche de surface.

Ces différences peuvent provenir du désaccord de maille entre le cuivre et le fer et l'énergie des atomes à la surface. En effet, près du substrat, les couches de fer doivent adopter une structure qui présente un paramètre de maille proche de celui du cuivre. Cette structure est le BCC (110). A la surface, loin du substrat, les atomes de fer ont tendance à diminuer leurs énergies. L'énergie minimale est obtenue en adoptant une structure présentant une surface dense qui est le FCC (111).

3.2.2. Le système Ni/Cu(111)

Le tableau 3.3 résume les résultats sur les distances intercouches et les distances interatomiques pour le système constitué de couches de nickel sur un substrat de cuivre.

Ici, l'augmentation de la température a pour effet d'augmenter les distances intercouches et de diminuer les distances interatomiques.

Par rapport à la valeur de la distance intercouche des plans (111) du nickel à l'état massif, de 2.03Å, on peut dire que notre système a subi une relaxation intercouche.

Les distances interatomiques se situent entre celle du cuivre FCC (111), de 2.55Å, et celle du nickel FCC (111), de 2.49Å. Ces distances diminuent quand on s'éloigne du substrat.

Tab.3.3 Distances intercouches, distances interatomiques pour le système Ni/Cu pour les températures 230K et 300K du substrat

Couche	Distance inter couches (Å)		Distance inter atomique (Å)	
	230K	300K	230K	300K
4 ^{ème} couche (Ni)	2.05	2.07	2.51	2.50
3 ^{ème} couche (Ni)	2.05	2.05	2.53	2.50
2 ^{ème} couche (Ni)	2.05	2.06	2.52	2.50
1 ^{ère} couche (Ni)	2.06	2.06	2.52	2.51
Substrat (Cu)	2.07	2.08	2.53	2.50

Tab.3.4 Structure et orientation des couches (en %) en fonction de la température du substrat

Couche	FCC (111)		FCC (110)	
	230K	300K	230K	300K
4 ^{ème} couche (Ni)	100.00	100.00	0.00	0.00
3 ^{ème} couche (Ni)	100.00	100.00	0.00	0.00
2 ^{ème} couche (Ni)	100.00	100.00	0.00	0.00
1 ^{ère} couche (Ni)	99.75	100.00	0.25	0.00
Substrat (Cu)	100.00	100.00	0.00	0.00

Le nickel FCC (111) présente un bon accord de maille avec le cuivre FCC (111). C'est pour cette raison qu'il ne subit ni transformation de structure ni changement d'orientation de couches (tableau 3.4). Par contre, le nickel cherche à adopter ses propres paramètres cristallographiques en s'éloignant du substrat de cuivre. Ceci se manifeste par la diminution des distances interatomiques pour tendre vers la valeur, de 2.49Å que le nickel aurait à l'état massif.

3.2.3. Le système $\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}/\text{Cu}(111)$

Tab.3.5 Distances intercouches (\AA)

Couche	230K			300K		
	Fe-Fe	Ni-Ni	Moyenne	Fe-Fe	Ni-Ni	Moyenne
4 ^{ème} couche	2.16	2.02	2.06	2.17	2.06	2.08
3 ^{ème} couche	2.05	2.06	2.06	2.06	2.05	2.05
2 ^{ème} couche	2.06	2.06	2.06	2.07	2.07	2.07
1 ^{ère} couche	2.07	2.08	2.08	2.05	2.06	2.06
Substrat	2.09	2.09	2.09	2.09	2.09	2.09

On remarque (tableau 3.5) que le Ni et le Fe n'ont pas les mêmes distances intercouches. Chaque couche du système est formée de deux sous couches, l'une composée de Ni et l'autre de Fe. Dans la 1^{ère} couche, les atomes de fer forment la sous couche proche du substrat et les Ni forment celle au dessus. Par contre dans la couche la plus externe, les Fe ont tendance à aller à la surface. Lorsque la température augmente, les atomes de la 1^{ère} couche se rapprochent du substrat.

Tab.3.6 Distances interatomiques (\AA)

Couche	230K		300K	
	Fe-Fe	Ni-Ni	Fe-Fe	Ni-Ni
4 ^{ème} couche	2.52	2.52	2.52	2.49
3 ^{ème} couche	2.53	2.53	2.53	2.49
2 ^{ème} couche	2.53	2.52	2.53	2.52
1 ^{ère} couche	2.54	2.52	2.54	2.51
Substrat	2.52 (Cu)	2.52 (Cu)	2.48 (Cu)	2.48 (Cu)

L'augmentation de la température a pour effet de diminuer les distances interatomiques pour les atomes de Ni. Cette diminution est d'autant plus grande que l'on s'éloigne du substrat. Ces distances tendent vers la valeur que les atomes de nickel auraient à l'état massif. Par contre les distances restent à peu près constantes pour les atomes de fer.

Tab.3.7 Structure et orientation des Ni dans chaque couche (%)

Couche	FCC (111)		FCC (110)	
	230K	300K	230K	300K
4 ^{ème} couche	100.00	100.00	-	-
3 ^{ème} couche	99.66	100.00	0.34	-
2 ^{ème} couche	100.00	100.00	-	-
1 ^{ère} couche	98.98	100.00	1.02	-
Substrat	100.00 (Cu)	100.00 (Cu)	-	-

Tab.3.8 Structure et orientation des Fe dans chaque couche (%)

Couche	FCC (111)		FCC (110)		BCC (111)		BCC (110)	
	230K	300K	230K	300K	230K	300K	230K	300K
4 ^{ème} couche	94.39	90.91	1.87	2.27	-	-	3.74	6.82
3 ^{ème} couche	73.58	73.58	-	-	14.15	7.55	12.26	18.87
2 ^{ème} couche	78.35	75.44	-	-	6.19	1.75	15.46	22.81
1 ^{ère} couche	85.05	-	0.93	-	1.87	-	12.15	100.00
Substrat	100.00 (Cu)	100.00 (Cu)	-	-	-	-	-	-

D'après les tableaux 3.7 et 3.8, il existe beaucoup de structures et orientations cristallographiques qui coexistent surtout pour le fer. On remarque une proportion assez élevée de la structure FCC(111) pour le fer (tableau 3.8). Ces proportions de FCC(111) pour le fer sont à comparer avec les valeurs obtenues pour les couches composées uniquement de fer (tableau 3.2). L'augmentation est due à la présence des atomes de Ni qui ont une structure naturel FCC.

Pour les atomes Fe, dans la 1^{ère} couche, la proportion de FCC(111) est de 85.05% à 230K alors que cette structure n'existe pas pour une température de 300K. L'explication de cette grande différence vient de la distance 1^{ère} couche-substrat (tableau 3.5). Cette distance est de 2.07Å pour la température de 230K et passe à 2.05Å pour 300K. Cette diminution de distance indique une incorporation des atomes de fer dans les sites cristallographiques du cuivre. Les fers devront alors adopter la structure et l'orientation qui s'adaptent à la structure FCC(111) du cuivre. Cette structure adoptée est le BCC(110) (voir paragraphe 3.2.1).

3.2.4. Le système $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50} / \text{Cu}(111)$

Tab.3.9 Distances intercouches (\AA)

Couche	230K			300K		
	Fe-Fe	Ni-Ni	Moyenne	Fe-Fe	Ni-Ni	Moyenne
4 ^{ème} couche	2.15	2.03	2.09	2.15	2.04	2.09
3 ^{ème} couche	2.05	2.07	2.06	2.05	2.06	2.05
2 ^{ème} couche	2.09	2.06	2.08	2.08	2.07	2.08
1 ^{ère} couche	2.05	2.08	2.06	2.06	2.07	2.07
Substrat	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10

Comme dans le cas précédent, chaque couche se subdivise en deux sous couches et les distances entre les deux sous couches sont plus grandes que dans le cas de l'alliage 25% de fer avec 75% de nickel. Ces distances ont tendance à diminuer lorsque la température augmente. De même que précédemment, les atomes de fer de la 1^{ère} couche se rapprochent au plus près du substrat que les atomes de nickel alors que dans la couche de surface, ces atomes de fer partent plutôt vers l'extérieur.

Tab.3.10 Distances interatomiques (\AA)

Couche	230K		300K	
	Fe-Fe	Ni-Ni	Fe-Fe	Ni-Ni
4 ^{ème} couche	2.51	2.51	2.51	2.53
3 ^{ème} couche	2.50	2.50	2.51	2.52
2 ^{ème} couche	2.50	2.51	2.51	2.52
1 ^{ère} couche	2.51	2.51	2.53	2.52
Substrat	2.49 (Cu)	2.49 (Cu)	2.50 (Cu)	2.50 (Cu)

En ce qui concerne les distances interatomiques, contrairement au cas précédent, l'accroissement de la température provoque des augmentations de ces distances. Ces augmentations sont plus grandes pour le nickel que pour le fer.

Tab.3.11 Structure et orientation des Ni dans chaque couche (%)

Couche	FCC (111)		FCC (110)	
	230K	300K	230K	300K
4 ^{ème} couche	100.00	100.00	-	-
3 ^{ème} couche	97.34	100.00	2.66	-
2 ^{ème} couche	98.95	100.00	1.05	-
1 ^{ère} couche	96.41	100.00	3.59	-
Substrat	99.25 (Cu)	100.00 (Cu)	0.75 (Cu)	-

On constate, d'après le tableau 3.11, qu'une fraction, de quelques pourcent, d'atomes de nickel passe à une structure de FCC(110), quand la température est de 230K. Ces structures disparaissent lorsque la température passe à 300K. Dans ce dernier cas, tous les nickels adoptent une structure FCC(111) mais relaxé: les distances interatomiques sont de 2.52Å au lieu de 2.49Å de l'état massif.

Tab.3.12 Structure et orientation des Fe dans chaque couche (%)

Couche	FCC (111)		FCC (110)		BCC (111)		BCC (110)	
	230K	300K	230K	300K	230K	300K	230K	300K
4 ^{ème} couche	90.95	95.92	5.24	-	-	-	3.81	4.08
3 ^{ème} couche	7.55	74.77	1.42	-	1.42	0.90	89.62	24.32
2 ^{ème} couche	88.52	85.05	0.96	-	-	-	10.53	14.95
1 ^{ère} couche	19.51	15.31	-	-	-	-	80.49	84.69
Substrat	99.25 (Cu)	100.00 (Cu)	0.75 (Cu)	-	-	-	-	-

Dans le fer, l'importance de la proportion de la structure FCC(111) et BCC(110) varie d'une couche à l'autre. Ces deux structures s'alternent de couche en couche. Le résultat général de cette alternance est une couche plutôt riche en structure BCC(110) juste sur le substrat et une structure FCC(111) à la surface.

3.2.5. Le système $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}/\text{Cu}(111)$

Tab.3.13 Distances intercouches (\AA)

Couche	230K			300K		
	Fe-Fe	Ni-Ni	Moyenne	Fe-Fe	Ni-Ni	Moyenne
4 ^{ème} couche	2.14	1.98	2.10	2.13	2.00	2.10
3 ^{ème} couche	2.06	2.11	2.07	2.06	2.06	2.06
2 ^{ème} couche	2.09	2.04	2.08	2.09	2.06	2.08
1 ^{ère} couche	2.06	2.10	2.12	2.07	2.08	2.07
Substrat	2.12	2.12	2.12	2.12	2.12	2.12

Le fait que les couches se subdivisent en deux sous couches et les atomes de fer se rapprochent un peu plus du substrat que les atomes de nickel est encore constaté ici, comme le fait que les fers à la surface du système se relaxent plus que les nickels. Quand la température augmente, les deux sous couches d'une couche se rapprochent mais ce sont les couches de nickel qui bougent un peu plus pour réduire ces différences de niveau.

Tab.3.14 Distances interatomiques (\AA)

Couche	230K		300K	
	Fe-Fe	Ni-Ni	Fe-Fe	Ni-Ni
4 ^{ème} couche	2.50	2.54	2.51	2.57
3 ^{ème} couche	2.48	2.54	2.49	2.55
2 ^{ème} couche	2.48	2.53	2.51	2.54
1 ^{ère} couche	2.50	2.54	2.51	2.55
Substrat	2.48 (Cu)	2.48 (Cu)	2.49 (Cu)	2.49 (Cu)

Pour les distances inter atomiques, celles-ci augmentent lorsque la température s'élève. L'augmentation est plus importante pour le nickel que le fer.

On peut donc dire que les atomes de nickel sont plus mobiles, sous l'effet de l'accroissement de la température, que les atomes de fer.

Tab.3.15 Structure et orientation des Ni dans chaque couche (%)

Couche	FCC (111)		FCC (110)	
	230K	300K	230K	300K
4 ^{ème} couche	100.00	100.00	-	-
3 ^{ème} couche	81.72	97.62	18.28	2.38
2 ^{ème} couche	90.43	97.92	9.57	2.08
1 ^{ère} couche	80.37	96.67	19.63	3.33
Substrat	88.25 (Cu)	100.00 (Cu)	11.75 (Cu)	-

On constate (tableau 3.15) une contribution plus importante, de l'ordre de 20% à 230K et de 3% à 300K, de la structure FCC(110) pour le nickel. Ces valeurs sont plus importantes que dans tous les cas précédents. Cette augmentation est due au fait que la concentration du fer a beaucoup augmenté.

Tab.3.16 Structure et orientation des Fe dans chaque couche (%)

Couche	FCC (111)		FCC (110)		BCC (111)		BCC (110)	
	230K	300K	230K	300K	230K	300K	230K	300K
4 ^{ème} couche	14.80	95.30	12.50	0.67	-	-	72.37	4.03
3 ^{ème} couche	13.03	11.39	7.17	-	-	-	79.80	88.61
2 ^{ème} couche	19.81	21.71	8.44	-	0.32	-	71.10	78.29
1 ^{ère} couche	16.49	23.57	8.25	-	-	-	75.26	76.43
Substrat	88.25 (Cu)	100.00 (Cu)	11.75 (Cu)	-	-	-	-	-

Le tableau 3.16 montre des valeurs qui se rapprochent de celles du tableau 3.2 données par des couches composées uniquement de fer. Le fer, plus important en nombre (75%), commence à imposer ses propres paramètres: structures et orientations des couches.

3.2.6. Conclusion sur l'étude des structures cristallines

L'accord des paramètres de mailles entre le substrat et les couches déposées jouent un rôle important dans les structures et orientations cristallographiques de ces dernières.

En effet, les couches déposées adoptent les structures et orientations cristallographiques qui donnent des paramètres de maille qui se rapprochent autant que possible du paramètre de maille du substrat.

De même, la présence de plusieurs espèces d'atomes, de concentrations données, dans une même couche influe sur les structures et orientations de chaque espèce d'atomes. Dans ce cas les atomes ne cherchent plus seulement un bon accord de paramètres de mailles avec le substrat mais aussi avec leurs voisins de paramètres différents.

En conséquence, plusieurs structures et orientations peuvent coexister dans une même couche.

Lorsqu'on se trouve à la surface, les couches cherchent à adopter les structures et orientations cristallographiques qui diminuent les énergies des atomes.

L'augmentation de la température a pour effet d'accroître la mobilité des atomes. Ces atomes plus mobiles cherchent à adopter les structures qui minimisent leurs énergies.

3.3. Etude des seuils de percolation

Rappelons que pendant la croissance de couches minces, les atomes déposés ont tendance à se regrouper pour former des agrégats isolés. Lorsque le nombre d'atomes déposés continue à augmenter, il arrive que les agrégats se fusionnent pour former une couche presque entièrement remplie. Une couche presque entièrement remplie est une couche dont les zones qui ne sont pas encore couvertes sont des endroits isolés. Le taux de couverture θ_c pour lequel ce phénomène de fusion intervient est appelé seuil de percolation.

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats obtenus par simulation Monte Carlo sur le seuil de percolation pour différents systèmes. Nous avons étudié l'influence de la température du substrat et les proportions de Ni/Fe ajoutées. De même, nous avons étudié l'influence du fait que la coalescence, c'est-à-dire la fusion des agrégats, intervient directement sur la surface du substrat ou assez loin du substrat.

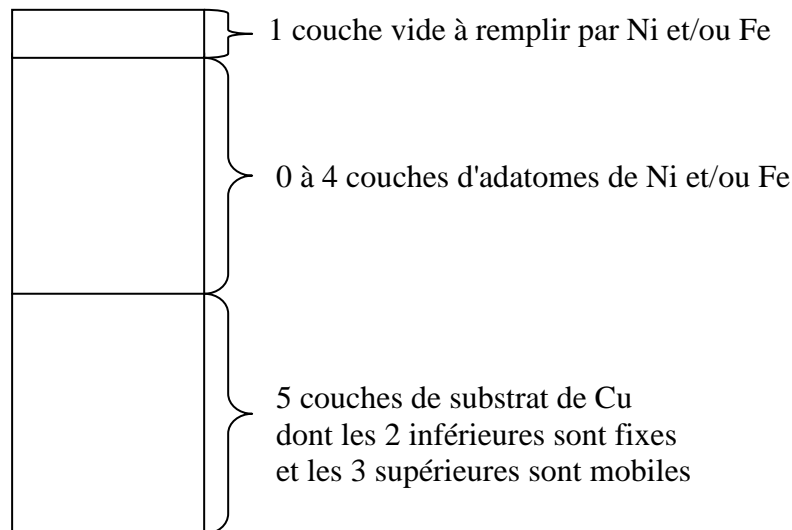


Fig.3.2 Présentation schématique du système étudié

Pour effectuer ces études, le mode opératoire a été le suivant:

1- On génère un système constitué de 2 régions différentes:

a- Une région inférieure (substrat) constituée de 5 couches de Cu + 0 couche, [ou 1 couche ou 2 couches ou 3 couches ou 4 couches] d'adatoms de Ni/Fe selon que l'on veut faire le calcul du seuil de percolation à la 1^{ère} couche d'adatoms, couche directement sur le substrat [ou à la 2^{ème} couche, ou à la 3^{ème} couche, ou à la 4^{ème} couche, ou à la 5^{ème} couche].

Chaque couche est constituée de 10x20 mailles élémentaires, et chaque maille contient 2 atomes. Chaque couche contient donc 400 atomes et le substrat est constitué de 2000 atomes. La structure du substrat est FCC et son orientation est 111.

La région constituée de 0 à 4 couches d'adatoms a la même caractéristique que le substrat: structure FCC, orientation 111, 400 atomes par couche. Pour un système donné, chaque couche contient une proportion bien déterminée de Fe et Ni soit 100%Fe ou 100%Ni ou 25%Fe/75%Ni ou 50%Fe/50%Ni ou 75%Fe/25%Ni. Les proportions sont données en nombre d'atomes.

b- Une région supérieure constituée de 1 couche vide à remplir par les adatoms. Cette région a la même caractéristique que le substrat: structure FCC, orientation 111, 400 atomes par couche mais les nœuds où se trouvent les atomes sont inoccupés au début de la simulation.

2- On calcule l'énergie (U_i) de cette configuration initiale. Pour cela, nous avons utilisé le potentiel EAM.

3- On génère une nouvelle configuration, pour cela on choisit au hasard un nœud vide dans la couche à remplir par les adatoms et on y place un atome de Ni ou Fe.

4- On calcule l'énergie (U_f) de la nouvelle configuration.

5- a- Si $U_f < U_i$: on garde la nouvelle configuration (garder l'atome ajouter à l'étape 3) et on revient à l'étape 3 pour générer la configuration suivante (ajout d'un nouvel atome).

b- Si $U_f \geq U_i$: on calcule la probabilité d'acceptation $P = e^{-\frac{U_f - U_i}{kT}}$ et on génère un nombre au hasard r compris entre 0 et 1. k étant la constante de Boltzmann et T la température du système (230K ou 300K dans notre cas)

- Si $P > r$, on garde la nouvelle configuration (garder l'atome ajouter à l'étape 3) et on revient à l'étape 3 pour générer la configuration suivante (ajout d'un nouvel atome).

- Sinon ($P < r$), on garde l'ancienne configuration (ne pas garder l'atome ajouter à l'étape 3) et on revient à l'étape 3 pour générer la configuration suivante (ajout d'un nouvel atome).

6- On répète les étapes 3, 4, 5 c'est-à-dire continuer à ajouter des atomes jusqu'à ce qu'il y a coalescence. θ_c est le taux de remplissage de la couche lorsque la coalescence se produit.

7- On répète les étapes 1-6 et on fait la moyenne de θ_c (seuil de percolation).

Les tableaux 3.17 à 3.21 résument les résultats obtenus dans les déterminations des seuils de percolation pour différentes compositions des couches déposées, différentes températures du substrat et pour les coalescences se produisant aux différents niveaux de couches.

Tab.3.17 Seuils de percolation pour le système Fe/Cu(111)

Couche	La coalescence intervient pour un remplissage de (%)	
	230K	300K
5 ^{ème} couche	48.03	48.54
4 ^{ème} couche	48.04	49.45
3 ^{ème} couche	47.69	48.40
2 ^{ème} couche	47.61	48.61
1 ^{ère} couche	44.91	43.90
Substrat	Substrat	Substrat

Tab.3.18 Seuils de percolation pour le système $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}/\text{Cu}(111)$

Couche	La coalescence intervient pour un remplissage de (%)	
	230K	300K
5 ^{ème} couche	44.51	44.20
4 ^{ème} couche	42.89	44.08
3 ^{ème} couche	44.68	44.45
2 ^{ème} couche	42.91	43.31
1 ^{ère} couche	40.47	40.99
Substrat	Substrat	Substrat

Tab.3.19 Seuils de percolation pour le système $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}/\text{Cu}(111)$

Couche	La coalescence intervient pour un remplissage de (%)	
	230K	300K
5 ^{ème} couche	41.79	42.93
4 ^{ème} couche	41.00	41.31
3 ^{ème} couche	41.58	42.29
2 ^{ème} couche	39.98	42.20
1 ^{ère} couche	39.52	39.54
Substrat	Substrat	Substrat

Tab.3.20 Seuils de percolation pour le système $\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}/\text{Cu}(111)$

Couche	La coalescence intervient pour un remplissage de (%)	
	230K	300K
5 ^{ème} couche	42.54	42.36
4 ^{ème} couche	41.21	41.83
3 ^{ème} couche	41.45	41.89
2 ^{ème} couche	40.78	41.56
1 ^{ère} couche	41.05	40.49
Substrat	Substrat	Substrat

Tab.3.21 Seuils de percolation pour le système Ni /Cu(111)

Couche	La coalescence intervient pour un remplissage de (%)	
	230K	300K
5 ^{ème} couche	43.75	45.
4 ^{ème} couche	44.13	45.35
3 ^{ème} couche	44.32	45.90
2 ^{ème} couche	44.45	44.13
1 ^{ère} couche	43.13	43.40
Substrat	Substrat	Substrat

Le seuil de percolation donne des informations sur la formation d'îlots à la surface. Une faible valeur de ce paramètre indique la formation de plusieurs petits amas alors qu'une valeur élevée traduit la présence de quelques amas de grosses tailles.

D'après ces tableaux (Tab.3.17-21), plusieurs constatations peuvent être faites:

- Pour une même couche, le seuil de percolation, d'une façon générale, augmente lorsque la température augmente. Les atomes plus mobiles avec la montée de la température peuvent se mouvoir pour se fusionner avec les amas déjà existants au lieu de former un nouveau petit amas.
- Pour une température donnée, le seuil de percolation augmente de la couche située juste au dessus du substrat jusqu'à la couche située à la surface. Les atomes se trouvant à la surface ont une plus grande mobilité car les contraintes dues au substrat sont moins intenses.
- Pour une même température et une même couche, le seuil de percolation du fer est toujours supérieur à celui du nickel. D'après la figure 2.6 qui illustre les potentiels d'interaction de paire entre deux atomes de types différents, l'interaction nickel-cuivre a une intensité plus grande à longue portée que l'interaction fer-cuivre.

Chapitre 4

**Etude du système $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{Cu}(111)$
par Dynamique Moléculaire**

4.1. Introduction

Avec la Dynamique Moléculaire, nous avons simulé les dépôts d'atomes de Fe et/ou Ni sur un substrat de Cu dont la surface est orientée (111). Nous avons notamment étudié les influences de différents paramètres sur la croissance des couches et la structure cristalline du système obtenu. Ces paramètres sont la composition des adatoms (proportion de Fe et Ni), l'énergie des adatoms, l'angle d'incidence, la fréquence de déposition de ces adatoms, et la température du substrat.

Dans les simulations de Dynamique Moléculaire, les paramètres sont:

- les proportions de Fe et Ni dans chaque couche déposée sur le substrat de Cu. Ces proportions, données en nombre d'atomes, sont: 25% de Fe et 75% de Ni, 50% de Fe et 50% de Ni, 75% de Fe et 25% de Ni. Nous avons aussi étudié le cas du pur Fe ou pur Ni sur le Cu.
- la température du substrat de Cu: 230K et 300K
- la fréquence de déposition des atomes de Fe et Ni: un atome par 0.4ps ou un atome par 0.8ps.
- l'angle d'incidence des atomes déposés: normale à la surface du substrat ou faisant un angle de 45° avec cette surface. Dans le cas du dépôt simultané de Fe et Ni, l'angle d'incidence du Fe est le même que celui du Ni comme si ces deux éléments proviennent de la même source.
- L'énergie d'incidence des atomes déposés: 1eV et 5eV.

L'énergie des atomes déposés, ou adatoms, et le fait que les deux éléments à déposer ont un même angle d'incidence font de notre étude une simulation d'expériences en PLD (Pulsed Laser Deposition) (voir Chapitre 1 sur les techniques d'élaboration de couches minces).

Dans les simulations de Dynamique Moléculaire, nous avons procédé comme suit:

1- On génère un substrat constitué de 5 couches de Cu. Les atomes des 3 couches supérieures du substrat sont mobiles tandis que ceux des 2 couches inférieures sont fixes pour garder l'orientation cristallographique. Chaque couche est constituée de 10×20 mailles élémentaires, et chaque maille contient 2 atomes. Chaque couche contient donc 400 atomes et le substrat est constitué de 2000 atomes. La structure du substrat est FCC et son orientation est 111.

2- Faire la thermalisation pendant 20000 cycles. 1 cycle (pas de la simulation) correspond à 2fs et on fait donc la thermalisation pendant 40ps. Pour cela:

- Attribuer aux atomes (dans les couches mobiles) des vitesses initiales au hasard suivant la distribution de Maxwell: $\sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{3}{2} kT$ [k: constante de Boltzmann, m_i : masse de l'atome i, v_i : vitesse de l'atome i, T: température du substrat (230K ou 300K dans notre cas)].

- Calculer les déplacements des atomes en utilisant un algorithme de la Dynamique Moléculaire:

- 2-1- Calculer les positions \mathbf{r} et les vitesses \mathbf{v} des atomes
 - 2-2- Calculer le potentiel $U(\mathbf{r})$ du système (en utilisant la méthode EAM)
 - 2-3-** Calculer les forces d'interaction $\mathbf{F} = dU/d\mathbf{r}$
 - 2-4- Calculer les accélérations $\mathbf{a} = \mathbf{F}/m$
 - 2-5- Calculer les nouvelles vitesses et positions
- $$\mathbf{v} = \mathbf{v} + \mathbf{a}\Delta t \quad \Rightarrow \quad \mathbf{r} = \mathbf{r} + \mathbf{v}\Delta t$$
- puis revenir à l'étape 2-2-

3- Après la thermalisation de 40ps, on fait la déposition des adatoms:

- Lancer sur le substrat l'adatome de Ni ou Fe avec une énergie de 1eV ou 5eV. La source de lancement des adatoms se trouve loin de la surface supérieure du substrat ($\sim 40\text{\AA}$). La déposition se fait par intervalle de 0.4ps ou 0.8ps et la direction des adatoms est normale ou faisant un angle de 45° avec la surface.

- On utilise l'algorithme de la DM pour calculer les déplacements des atomes.

4- Après que les atomes soient tous déposés, on continue de simuler les déplacements des atomes pendant 40ps. Les adatoms sont au nombre de 1800 (soit 4.5MC avec 400atomes/couche)

A la fin de la simulation, on calcule les positions des atomes et les structures cristallographiques obtenues.

4.2. Etude de la croissance

Dans cette section, nous présentons les résultats des calculs faits, par Dynamique moléculaire, sur la croissance de couches de fer et/ou de nickel sur le cuivre. Comme la croissance des couches est surtout conditionnée par les paramètres de dépôt (fréquence de déposition, angle d'incidence, ...), nous allons présenter les résultats en mettant l'accent sur l'influence de chaque paramètre.

Les courbes suivantes montrent les taux de couvertures des cinq premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches (MC) déposées.

Pour une valeur donnée de l'abscisse (nombre de monocouches), la courbe donne le taux de couverture d'une couche. La courbe se trouvant la plus à gauche (celle qui monte en premier) représente le remplissage de la première couche d'adatoms, en partant du substrat, et la seconde représente le remplissage de la deuxième couche, qui se trouve au dessus de la première, et ainsi de suite.

La pente de la courbe indique le rapport du taux de couverture au nombre de monocouches déposées. Plus la pente est forte, plus le mode de croissance se rapproche du mode Franck-van der Merve (2D). Cette pente indique aussi la vitesse de croissance car le nombre de monocouches déposées peut être relié au temps.

Pour une même valeur du taux de couverture, l'écart entre les abscisses (nombre de monocouches) de deux courbes consécutives informe sur le mode de remplissage, donc le mode de croissance des couches. Un faible écart indique un mode de croissance de type Volmer-Weber (3D), la première couche n'est pas encore remplie que la couche qui se trouve au dessus d'elle commence, et plus l'écart est grand plus la croissance tend à se faire couche par couche (2D). L'écart maximum est de 1MC, ce qui indique une croissance parfaitement 2D: le remplissage d'une couche ne commence que lorsque la couche qui se trouve en dessous d'elle est complètement remplie.

Pour une même valeur de l'abscisse (nombre de MC), l'écart entre deux courbes consécutives informe sur le mode de croissance. Plus l'écart est grand, plus la croissance a tendance à se faire couche par couche. L'écart maximum de 100% indique une croissance parfaitement 2D.

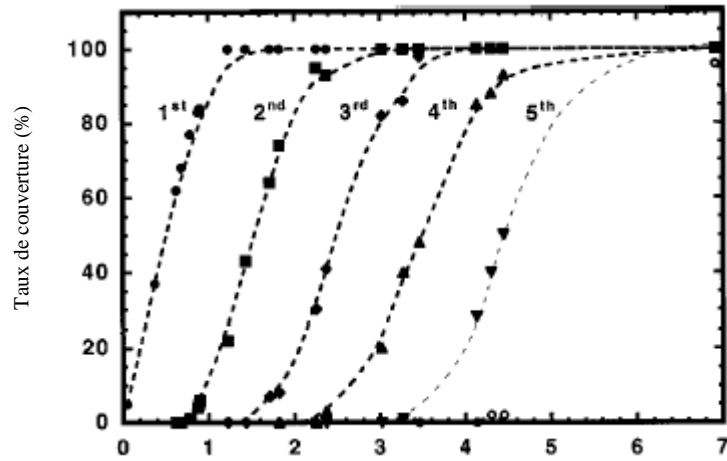


Fig.4.1 Courbes expérimentales montrant les taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.[84]

4.2.1. Influence de la fréquence de déposition

A) Cas du système Fe/Cu(111)

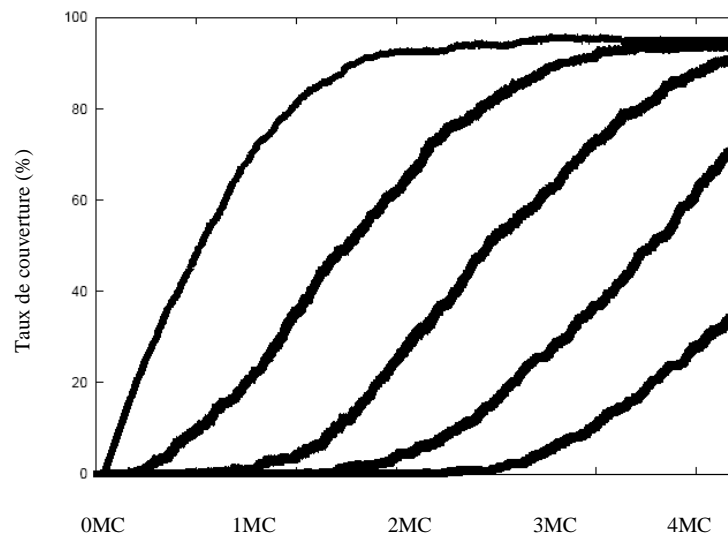


Fig.4.2 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Fréquence de déposition: 1atome/0.4ps

En regardant les courbes sur les figures 4.2 et 4.3, la première couche est remplie à environ 75% quand la couverture de la seconde est de l'ordre de 20%. L'écart est donc de l'ordre de 55% et cet écart diminue à mesure que l'on remonte dans les couches (entre la 2^{ème} et la 3^{ème} couche puis entre la 3^{ème} et la 4^{ème} couche, ...). Ce ci indique que la croissance se fait en un mode proche du mode de croissance 2D puis devient de plus en plus 3D.

D'après les pentes des courbes, le remplissage de la première couche se fait plus vite avec la vitesse de dépôt de 1atome/0.4ps que celle avec la vitesse 1atome/0.8ps mais la différence reste faible. Pour les autres couches on a quasiment la même vitesse.

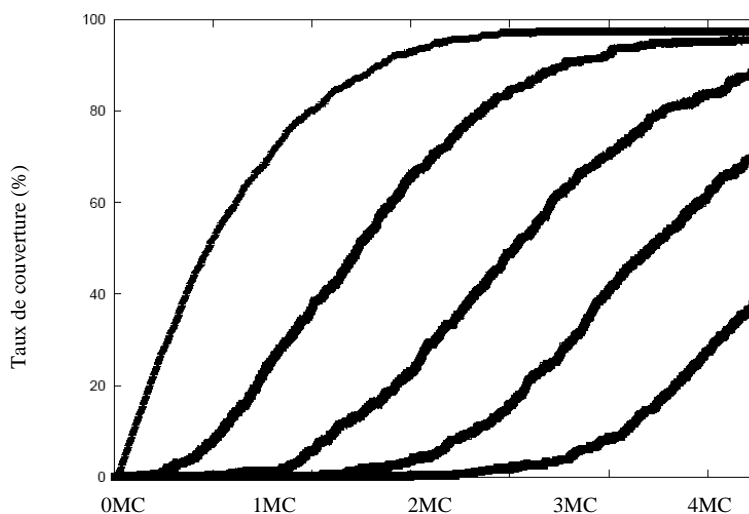


Fig.4.3 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Fréquence de déposition: 1atome/0.8ps

B) Cas du système $\text{Ni}/\text{Cu}(111)$

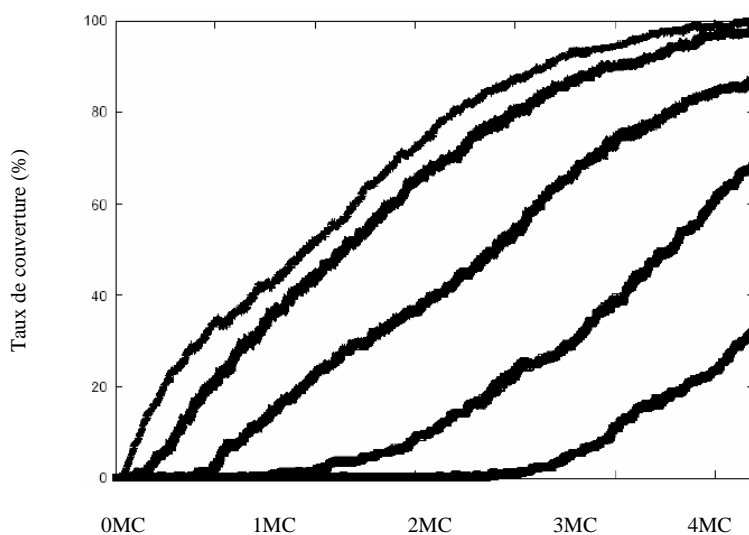


Fig.4.4 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Fréquence de déposition: 1atome/0.4ps

Les remplissages de la première couche et de la seconde se font pratiquement en même temps pour le Ni (figures 4.4 et 4.5) mais l'écart augmente au fur et à mesure que l'on remplit des couches de plus en plus éloignées du substrat. Ce qui veut dire qu'au voisinage

du substrat, les atomes de nickel qui viennent se déposer préfèrent les sites qui se trouvent sur des îlots de Ni déjà formés plutôt que directement sur le substrat de Ni. Quand on s'éloigne du substrat, les Ni commencent à adopter une croissance 2D mais comme ils croissent sur des îlots, une couche ne peut pas être complètement remplie avant de remplir la suivante.

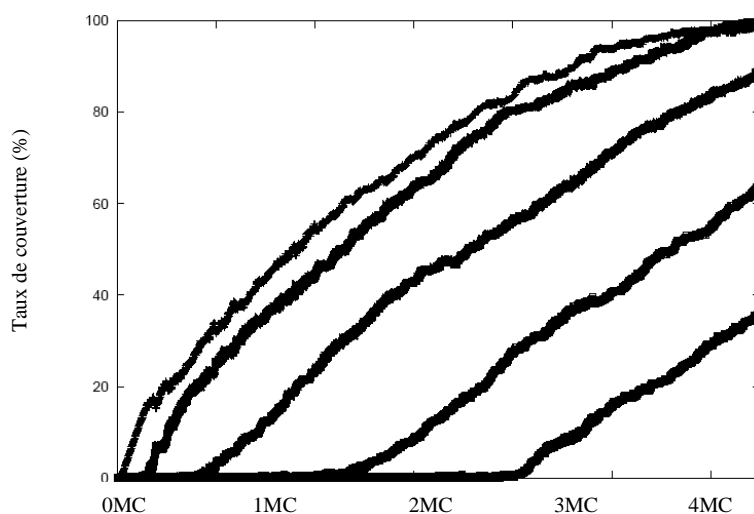


Fig.4.5 Taux de couverture des premières couches d'adatomes en fonction du nombre de monocouches déposées.

Fréquence de déposition: 1atome/0.8ps

C) Cas de l'alliage $\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$ /Cu(111)

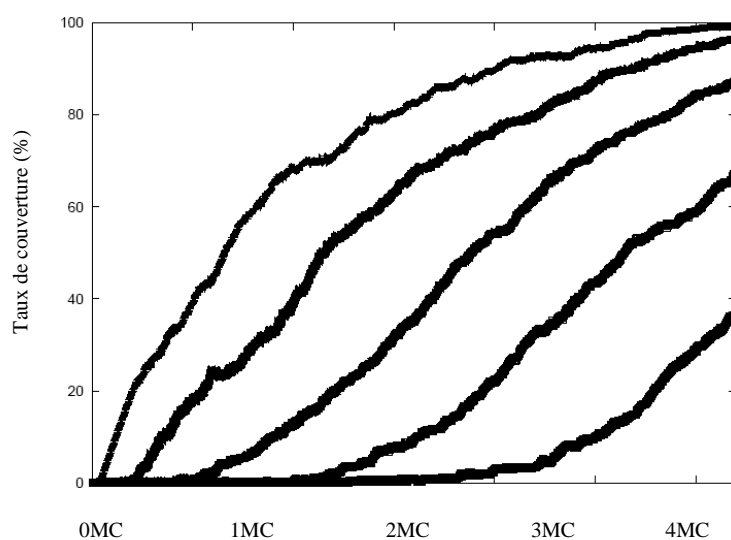


Fig.4.6 Taux de couverture des premières couches d'adatomes en fonction du nombre de monocouches déposées.

Fréquence de déposition: 1atome/0.4ps

Le mode croissance est ici intermédiaire entre la croissance de couches composées uniquement de fer sur le cuivre et la croissance couches de nickel, mais plus proche de la croissance nickel sur cuivre. Ce est sans doute lié la proportion plus élevée du nickel (75%).

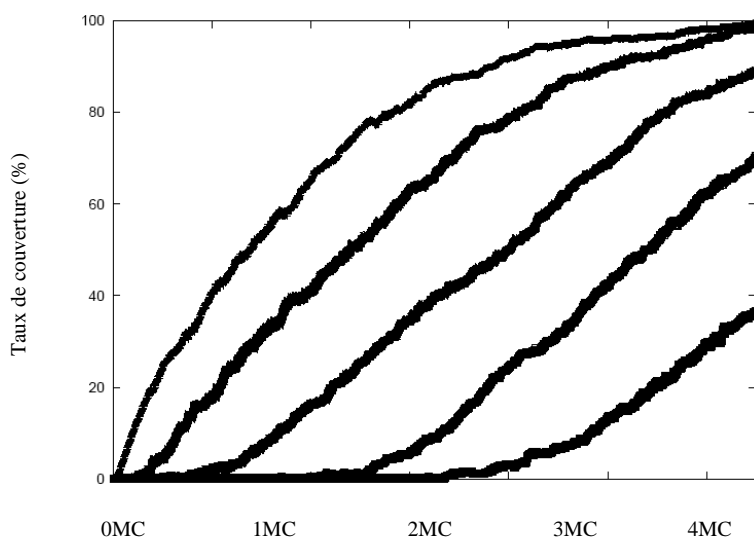


Fig.4.7 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Fréquence de déposition: 1atome/0.8ps

D) Cas de l'alliage $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}/\text{Cu}(111)$

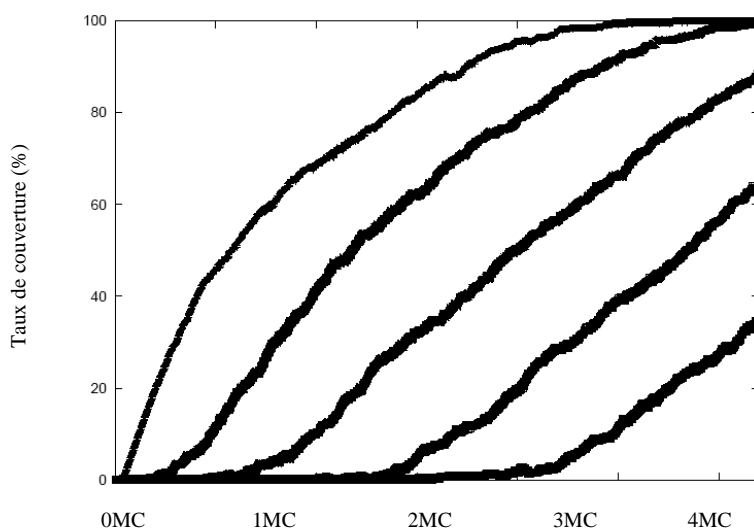


Fig.4.8 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Fréquence de déposition: 1atome/0.4ps

Pour le remplissage de la première couche, les pentes des courbes sont à peu près les mêmes jusqu'au taux de couverture de 40%, pour les deux fréquences de dépôt. A partir de ce point, c'est avec la fréquence de 1atome/0.8ps que l'on a un remplissage de plus bonne qualité (pente plus raide) (Fig.4.9). Pour les autres couches, la fréquence de 1atome/0.8ps donne une couverture de meilleure qualité (pentes plus raide, Fig.4.9).

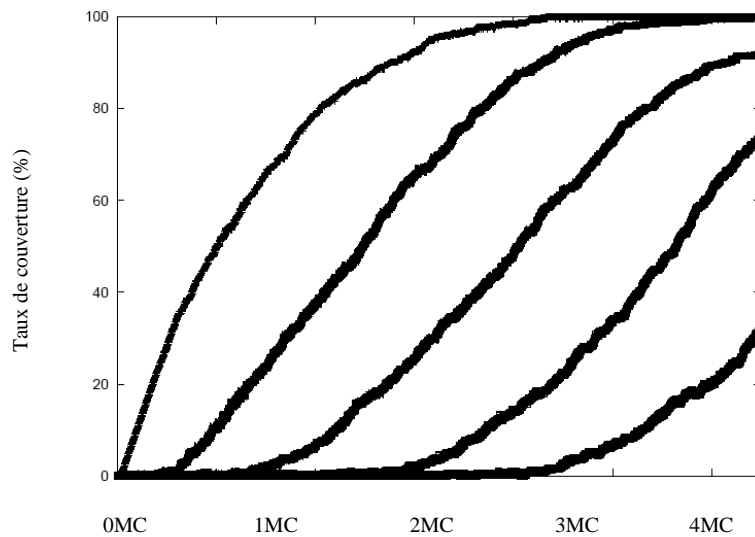


Fig.4.9 Taux de couverture premières couches d'adatomes en fonction du nombre de monocouches déposées.

Fréquence de dépôt: 1atome/0.8ps

E) Cas de l'alliage $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ /Cu(111)

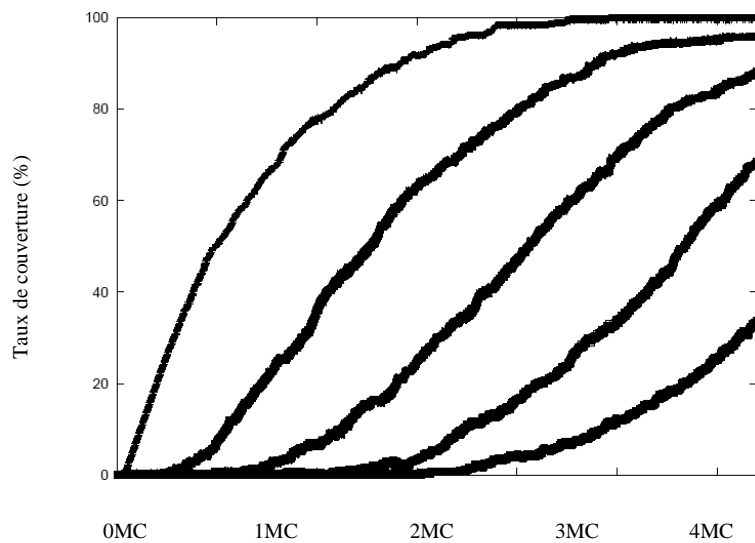


Fig.4.10 Taux de couverture des premières couches d'adatomes en fonction du nombre de monocouches déposées.

Fréquence de dépôt: 1atome/0.4ps

Les mêmes observations que pour l'alliage 50% de fer et 50% de nickel s'imposent ici (sous paragraphe D, paragraphe 4.2.1). Par contre, le mode de croissance se rapproche de plus en plus du mode avec les couches composées uniquement de fer.

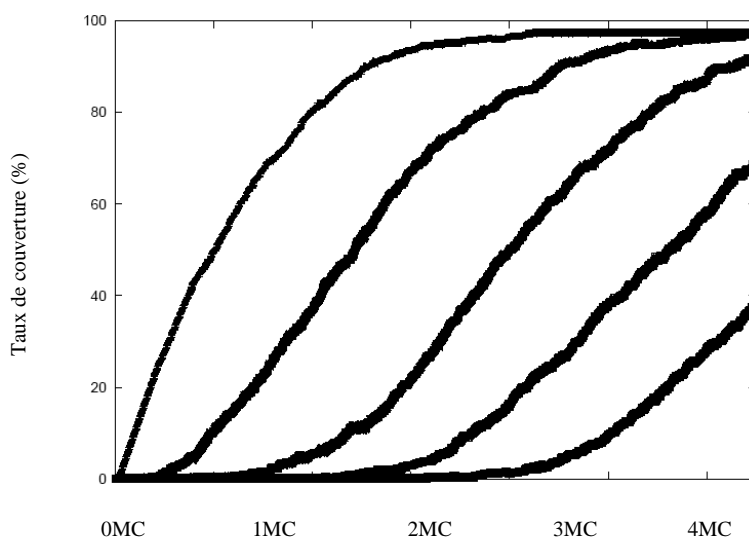


Fig.4.11 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Fréquence de déposition: 1atome/0.8ps

F) Conclusion sur l'influence de la fréquence de déposition

D'une manière générale, c'est la déposition avec une fréquence plus faible, 1atome/0.8ps qui donne les meilleurs résultats si l'on veut avoir des croissances couche par couche (2D). En effet lorsque la fréquence est faible, les atomes déposés ont le temps d'aller se fusionner à des îlots déjà formés avant que les autres atomes arrivent et forment des nouveaux îlots. L'élévation de la fréquence donne lieu à l'augmentation de la formation simultanée de plusieurs îlots conduisant à une croissance 3D.

4.2.2. Influence de l'angle d'incidence

A) Cas du système Fe/Cu(111)

L'angle d'incidence de 45° donne une qualité de remplissage meilleure pour les deux premières couches. Pour les couches au dessus, c'est l'incidence normale qui donne les meilleurs résultats.

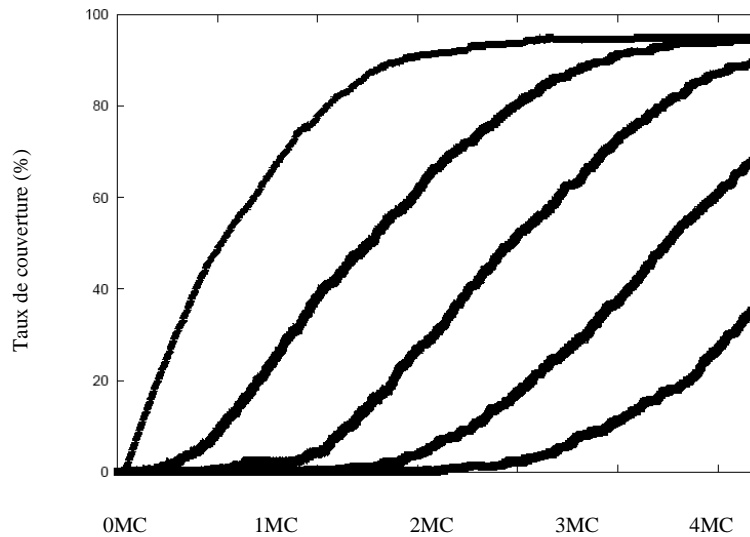


Fig.4.12 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Angle d'incidence: normale à la surface

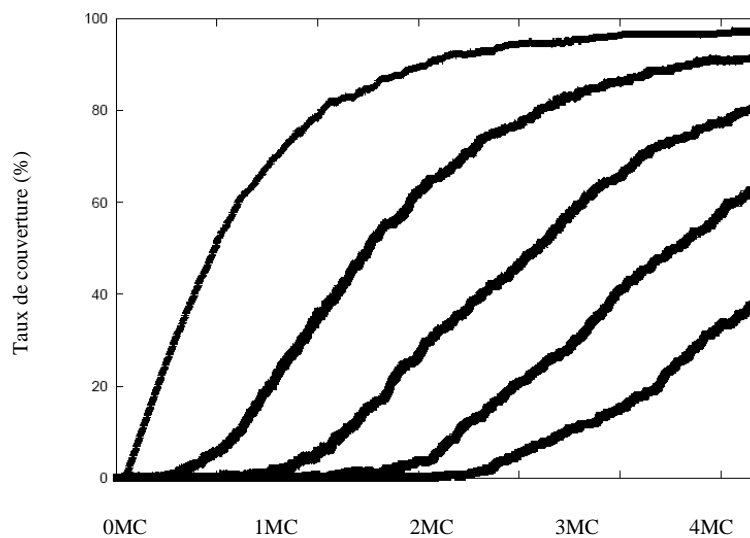


Fig.4.13 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Angle d'incidence: 45°

B) Cas du système Ni/Cu(111)

Comme dans le cas de Ni/Cu précédent (sous paragraphe B, paragraphe 4.2.1), les deux premières couches sont remplies quasiment en même temps. Pour les autres couches, vu les pentes des courbes et les écarts entre les abscisses, pour un même taux de couverture, on peut dire que c'est l'incidence normale qui donne la meilleure qualité de remplissage

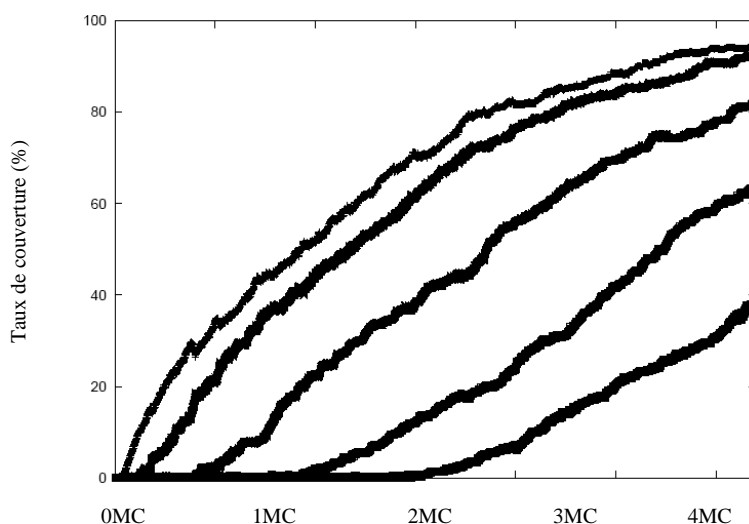


Fig.4.14 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Angle d'incidence: normale à la surface

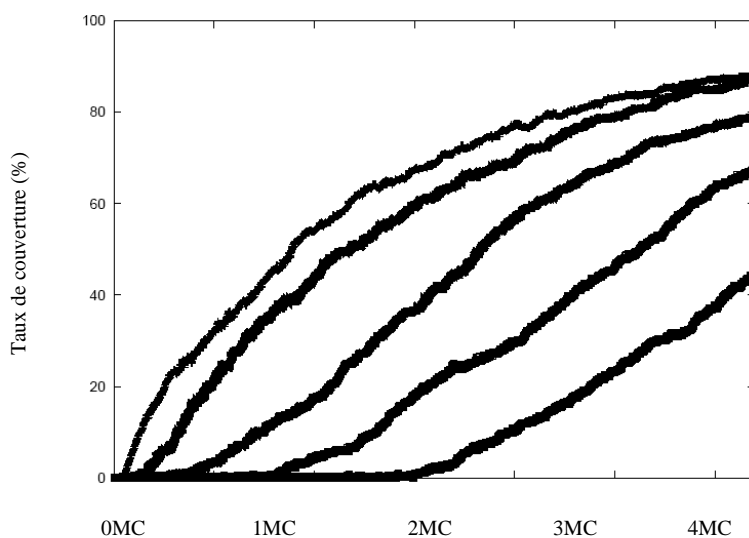


Fig.4.15 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Angle d'incidence: 45°

C) Cas de l'alliage $\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$ /Cu(111)

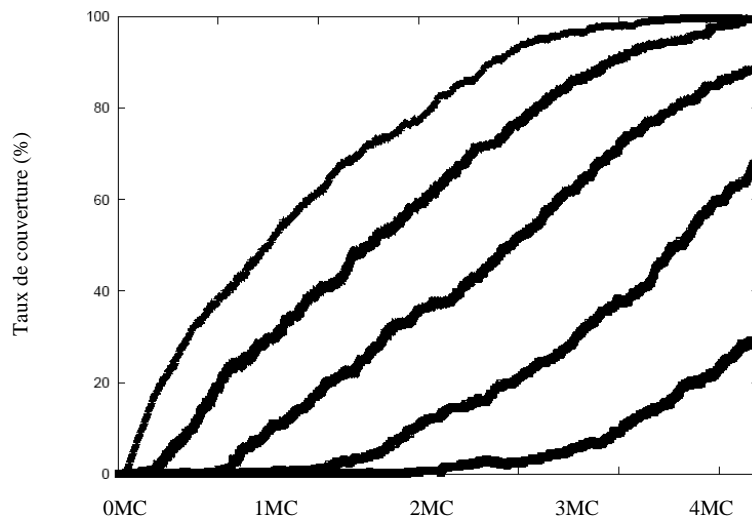


Fig.4.16 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Angle d'incidence: normale à la surface

En observant les pentes des courbes, on peut dire que c'est l'angle d'incidence normale à la surface qui donne les meilleurs résultats concernant les remplissages.

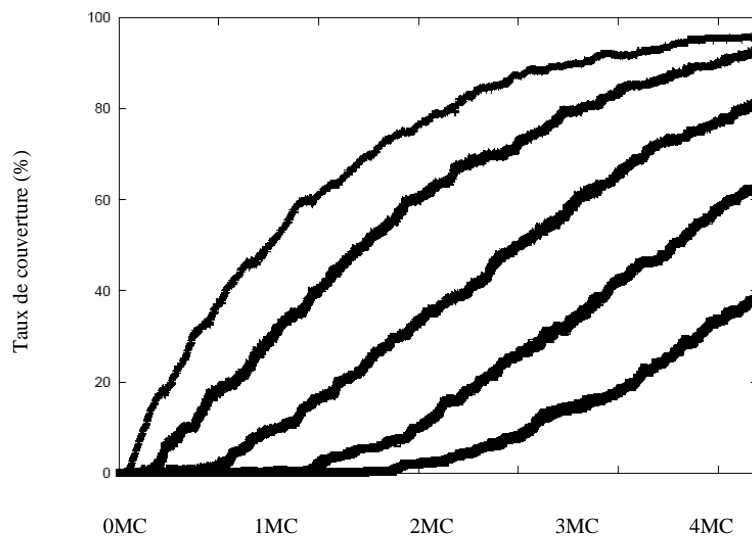


Fig.4.17 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Angle d'incidence: 45°

D) Cas de l'alliage $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}/\text{Cu}(111)$

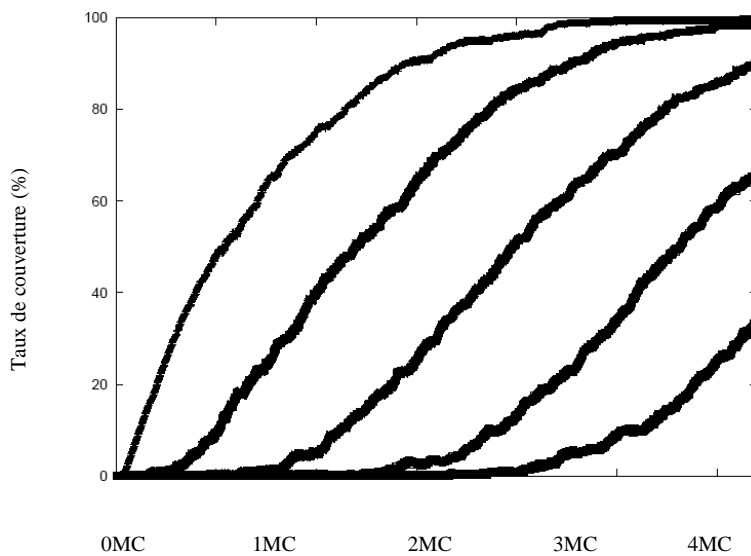


Fig.4.18 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Angle d'incidence: normale à la surface

Les pentes des courbes de remplissage avec une incidence normale sont plus fortes qu'avec une incidence de 45° . Ceci traduit un remplissage de meilleure qualité avec les atomes arrivant à la normale sur la surface.

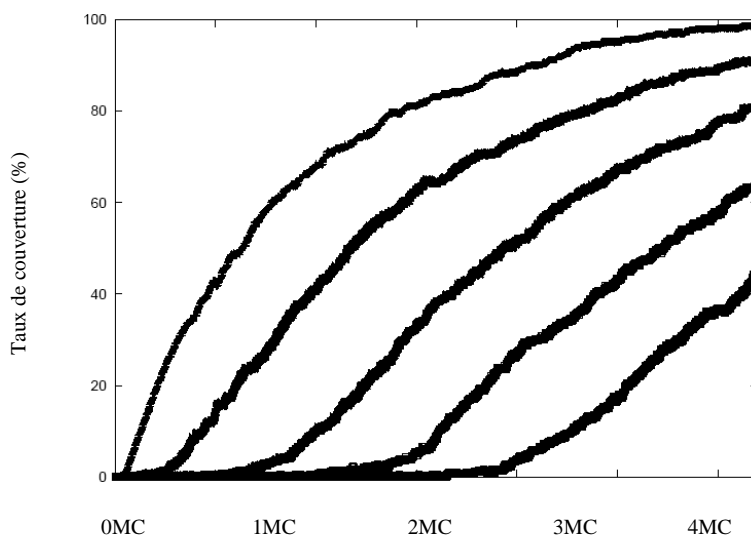


Fig.4.19 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Angle d'incidence: 45°

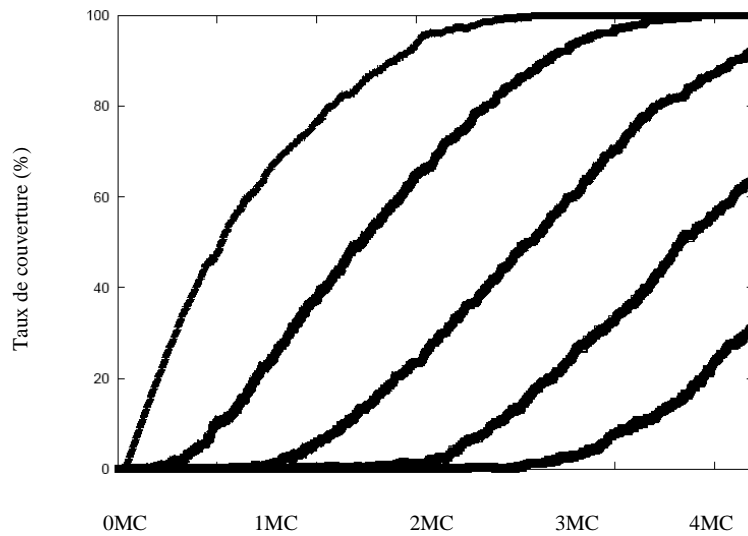
E) Cas de l'alliage $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ /Cu(111)

Fig.4.20 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Angle d'incidence: normale à la surface

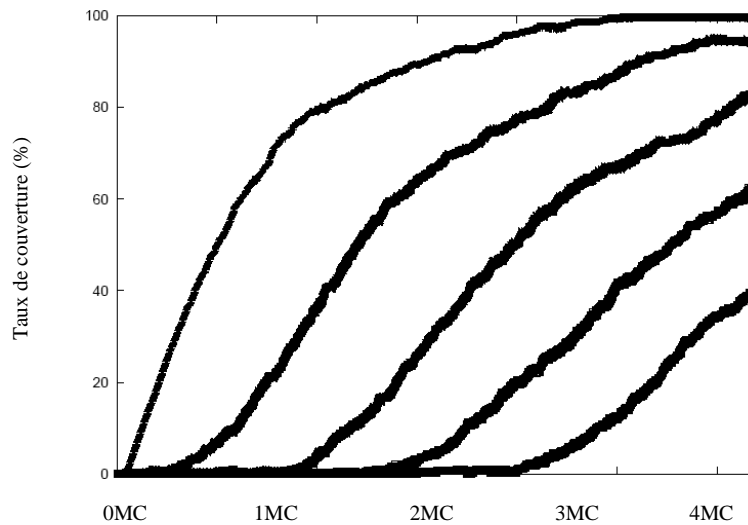


Fig.4.21 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Angle d'incidence: 45°

Ici, le déroulement du remplissage des couches se divise en deux parties. Dans la première partie, l'incidence de 45° donne des meilleures qualités de remplissage (courbes de pentes plus fortes) mais dans la deuxième partie, on a les résultats inverses. Ceci peut être dû au fait que les atomes arrivant avec une incidence de 45° possèdent des vitesses avec des composantes parallèles à la surface. Ces composantes augmentent leurs mobilités à la surface,

ce qui favorise une croissance se rapprochant du mode couche par couche. Mais lorsque la rugosité de surface augmente, les atomes arrivant à l'incidence de 45° peuvent être piégés par les sommets des rugosités et ils ne peuvent plus atteindre les endroits creux situés derrière les ces sommets. Le mode de croissance devient alors de plus en plus 3D.

F) Conclusion sur l'influence de l'angle d'incidence

D'une manière générale, l'incidence normale est plus favorable pour l'obtention de croissance couche par couche que l'incidence à 45° . Ce ci est surtout valable pour la deuxième partie de remplissage des couches. Ce phénomène peut être lié à l'augmentation de rugosité de surface (sous paragraphe E, paragraphe 4.2.2).

4.2.3. Influence de l'énergie des adatomes

A) Cas du système Fe/Cu(111)

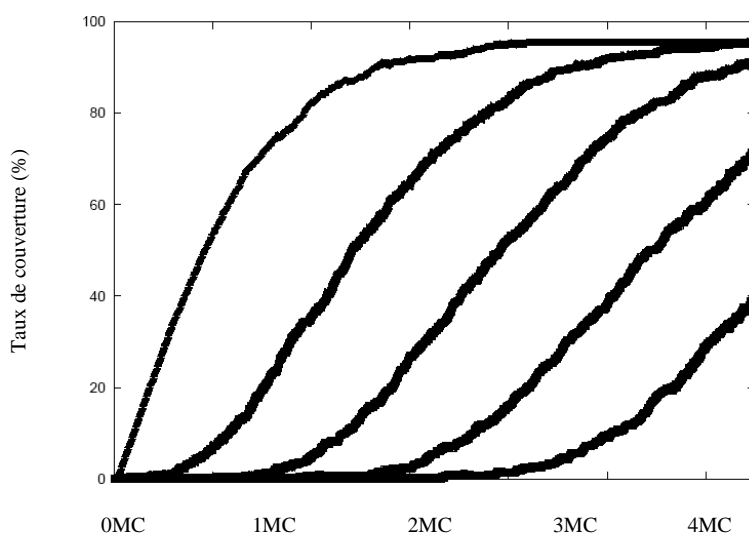


Fig.4.22 Taux de couverture des premières couches d'adatomes en fonction du nombre de monocouches déposées.

Energie des adatomes: 1eV

L'observation des figures 4.22 et 4.23 montrent que les atomes arrivant avec une énergie de 5eV donne des remplissages de meilleure qualité.

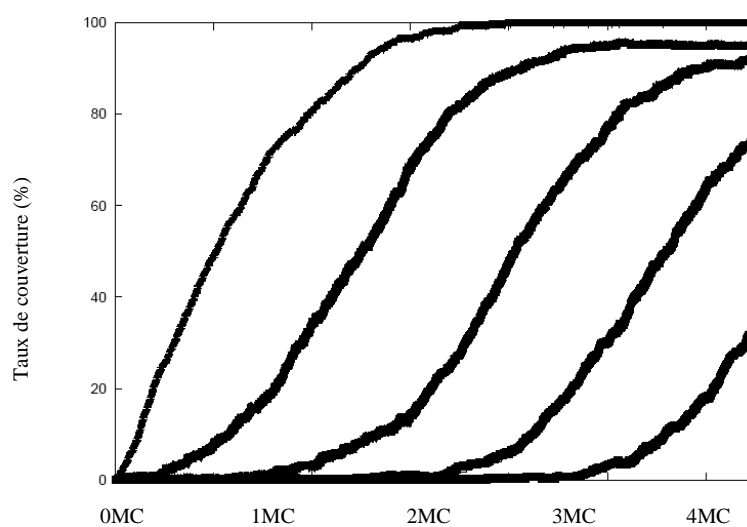


Fig.4.23 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Energie des adatoms: 5eV

B) Cas du système Ni/Cu(111)

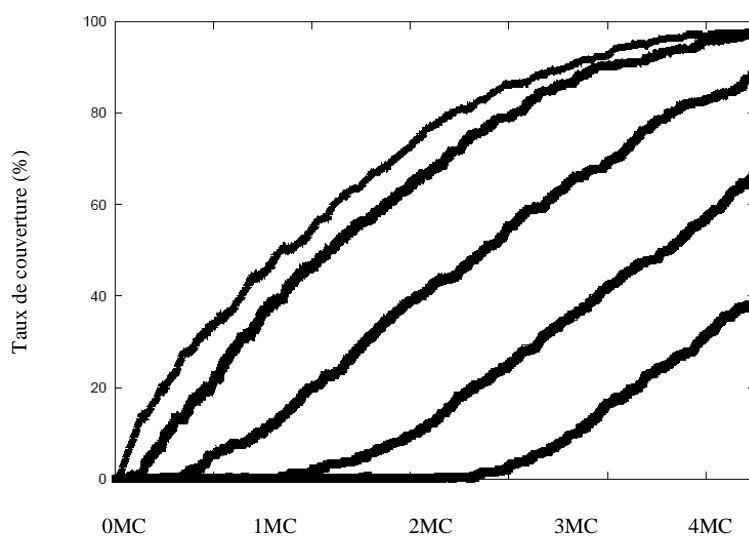


Fig.4.24 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Energie des adatoms: 1eV

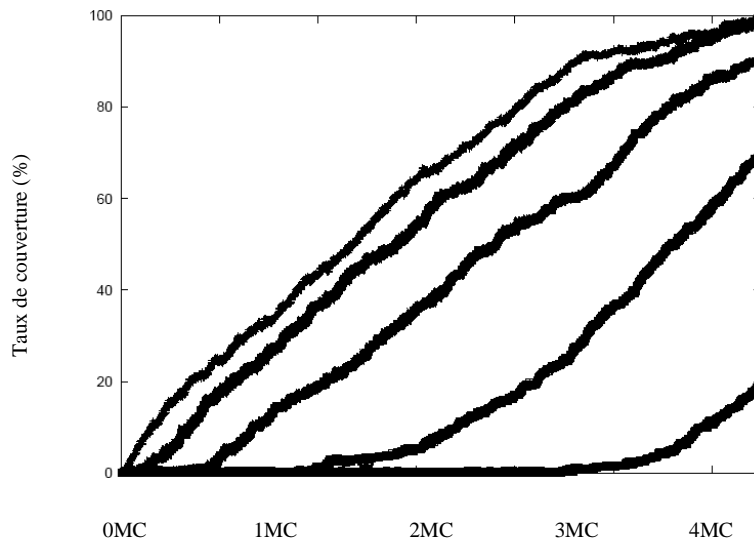


Fig.4.25 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Energie des adatoms: 5eV

Les pentes des courbes plus raides et les écarts entre les taux de couverture de deux couches (pour la même valeur de MC déposés) plus importants traduisent un meilleur remplissage des couches avec une énergie d'incidence de 5eV.

C) Cas de l'alliage $\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}/\text{Cu}(111)$

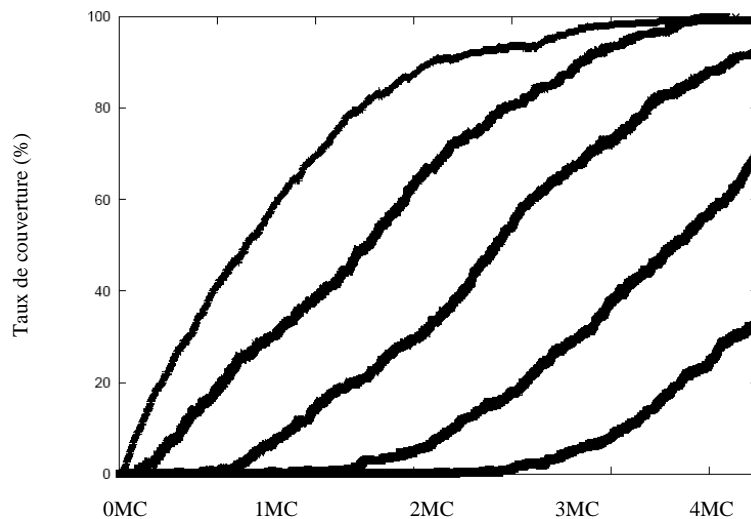


Fig.4.26 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Energie des adatoms: 1eV

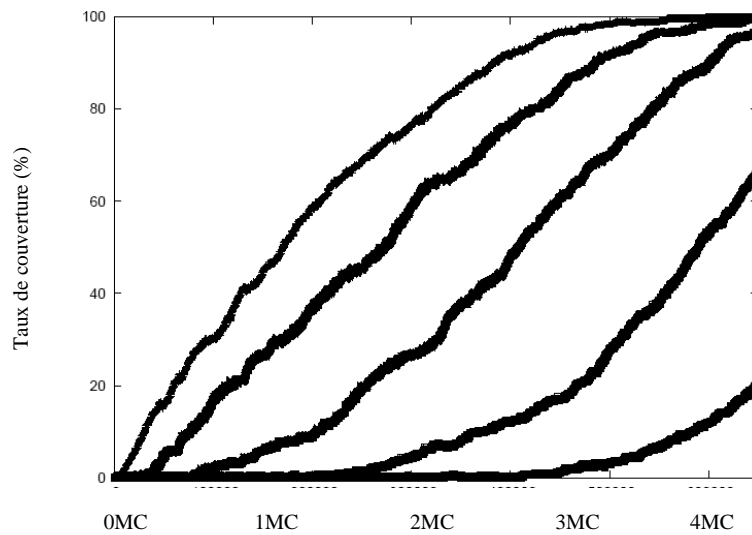


Fig.4.27 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Energie des adatoms: 5eV

Comme dans les cas précédents, c'est l'énergie d'incidence de 5eV qui donne les meilleurs résultats surtout lorsqu'on passe dans les couches de plus en plus loin du substrat.

D) Cas de l'alliage $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$ /Cu(111)

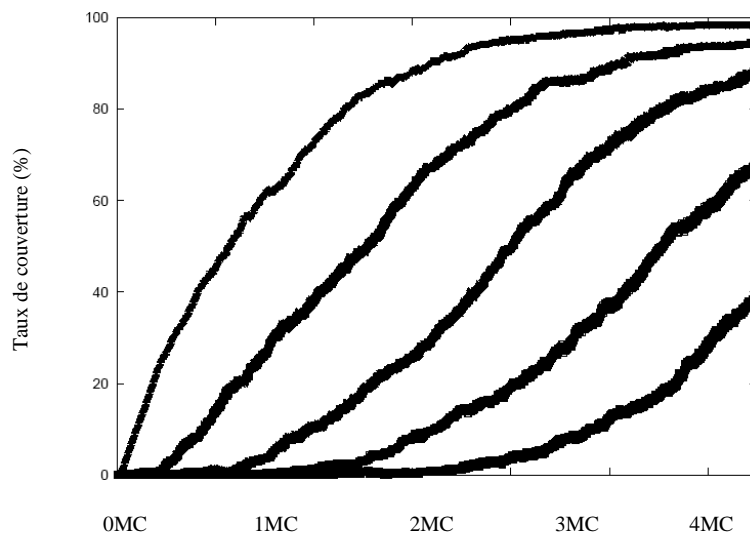


Fig.4.28 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Energie des adatoms: 1eV

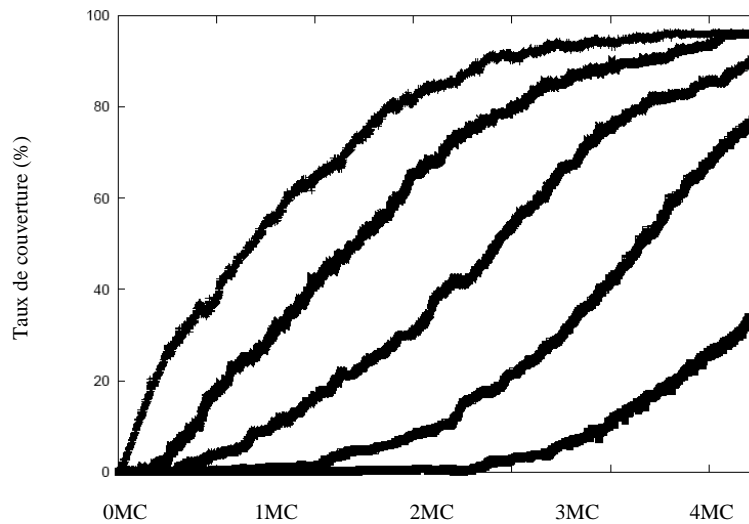


Fig.4.29 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Energie des adatoms: 5eV

L'incidence avec une énergie de 1eV donne de meilleure qualité de remplissage pour la première couche, mais quand on passe dans les couches supérieures, c'est l'énergie de 5eV qui donne les meilleurs résultats.

E) Cas de l'alliage $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}/\text{Cu}(111)$

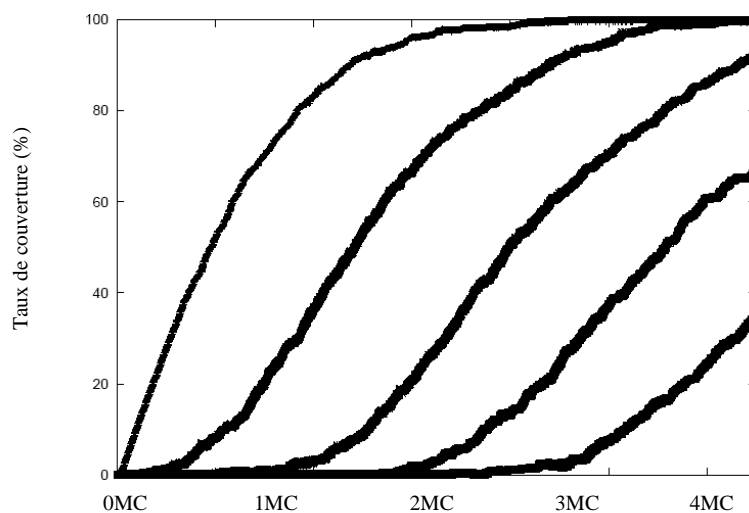


Fig.4.30 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Energie des adatoms: 1eV

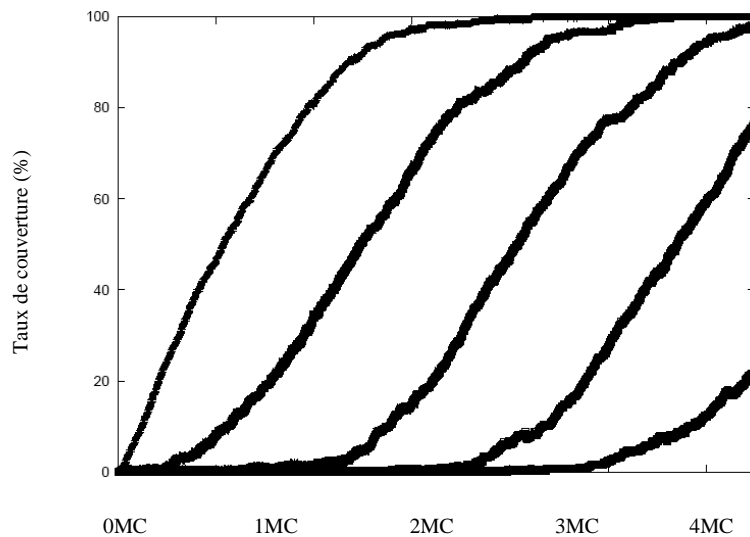


Fig.4.31 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Energie des adatoms: 5eV

Comme dans la plupart des cas précédents, l'énergie d'incidence de 5eV donne les meilleurs résultats de remplissage couche par couche, surtout dans la deuxième partie des remplissages des couches. Ceci est dû au fait que lorsque les couches sont presque remplies (taux de couverture à plus de 70%), seuls les atomes plus mobiles, c'est-à-dire ayant des énergies plus élevées peuvent atteindre les sites encore vides sur la surface).

F) Conclusion sur l'influence de l'énergie des adatoms

L'augmentation de l'énergie des adatoms favorise le mode de croissance 2D. En effet, les atomes plus énergétiques peuvent utiliser leurs excédents d'énergie pour se mouvoir sur la surface et atteindre ainsi les sites encore vides sur la surface avant de passer à couche supérieure.

4.2.4. Influence de la température du substrat

A) Cas du système Fe/Cu(111)

En observant les figures 4.32 et 4.33, on peut voir que les pentes des courbes avec une température du substrat de 300K sont plus raides que celles avec la température de 230K

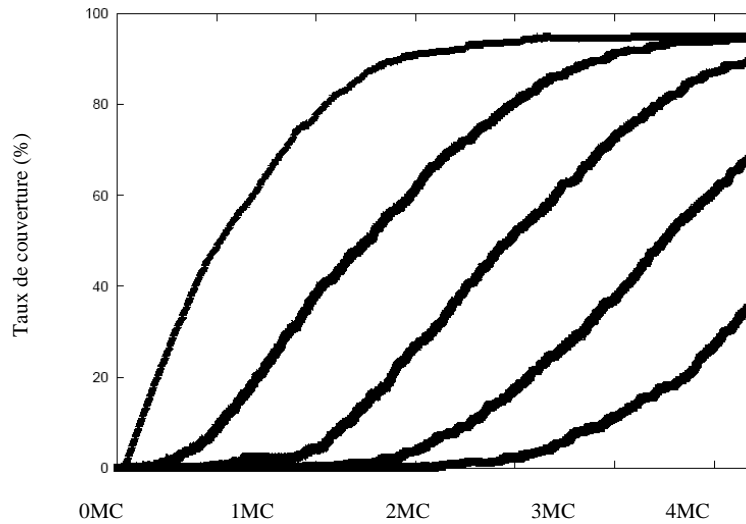


Fig.4.32 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Température du substrat: 230K

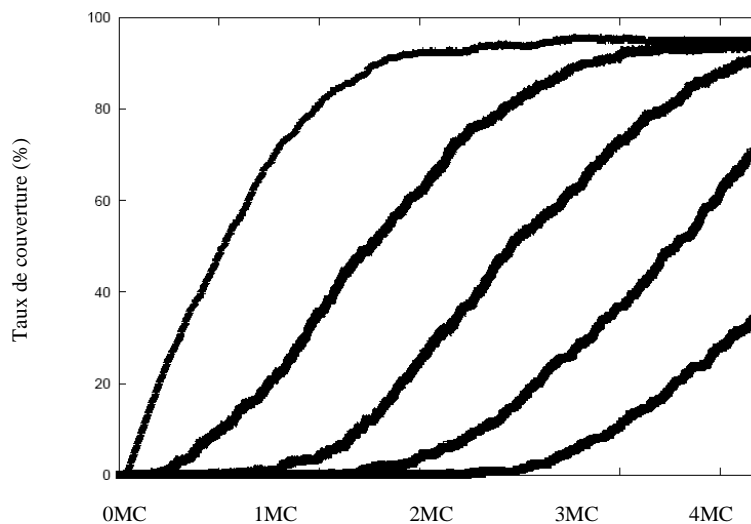


Fig.4.33 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Température du substrat: 300K

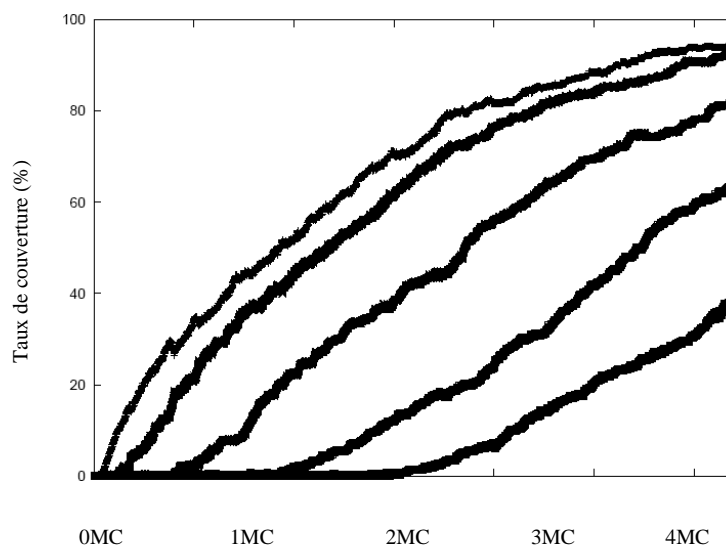
B) Cas du système Ni/Cu(111)

Fig.4.34 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Température du substrat: 230K

Comme pour le cas du fer, c'est avec la température du substrat de 300K que l'on obtient un remplissage de meilleure qualité.

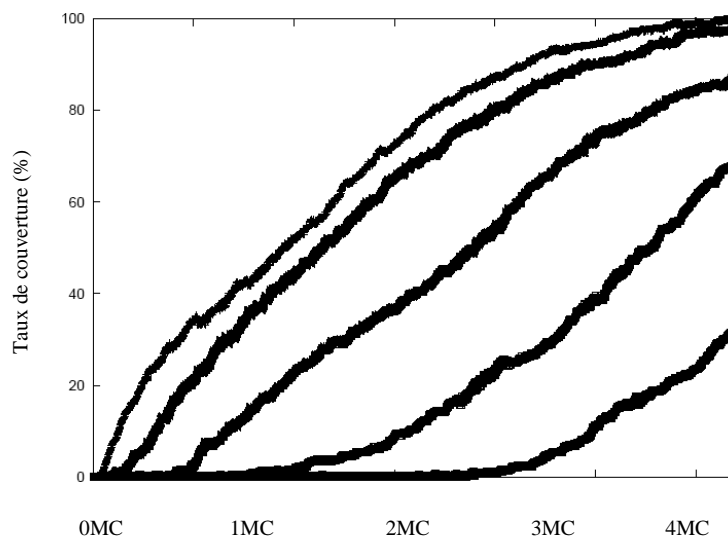


Fig.4.35 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Température du substrat: 300K

C) Cas de l'alliage $\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}/\text{Cu}(111)$

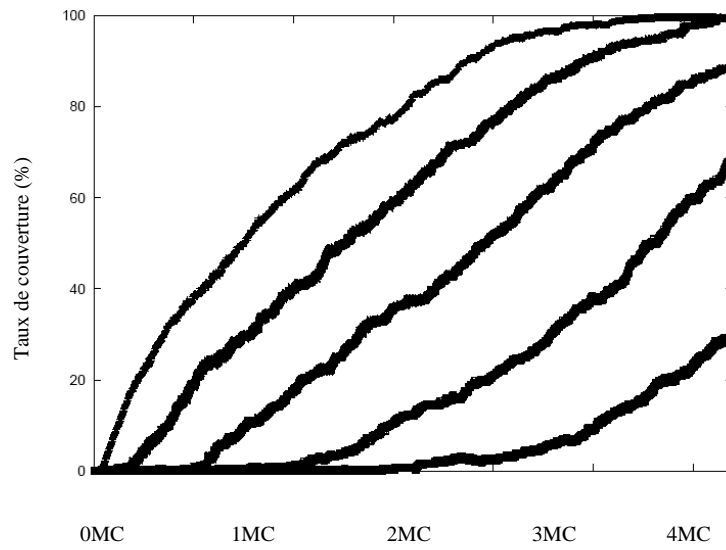


Fig.4.36 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Température du substrat: 230K

Ici, c'est la température du substrat de 230K qui donne des courbes aux pentes plus fortes donc des remplissages de meilleure qualité.

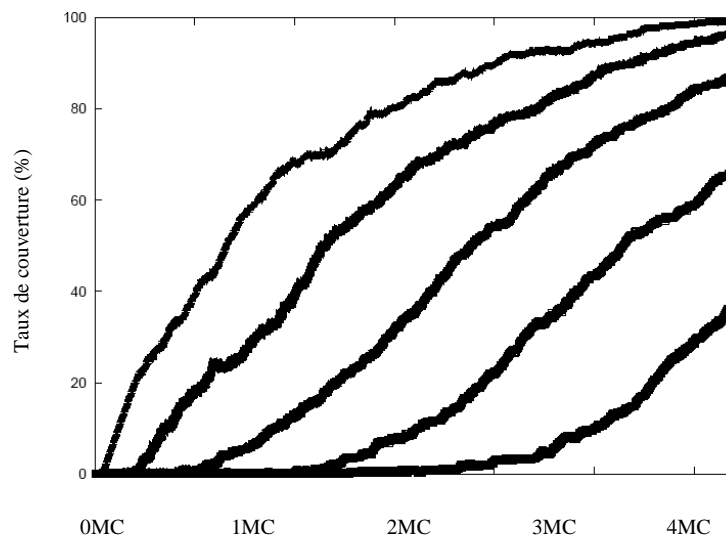


Fig.4.37 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Température du substrat: 300K

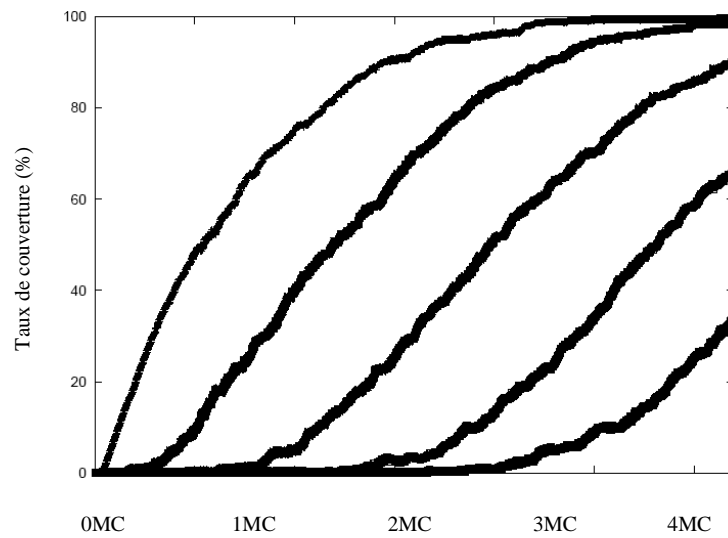
D) Cas de l'alliage $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$ /Cu(111)

Fig.4.38 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Température du substrat: 230K

Comme dans le cas de l'alliage précédent, c'est avec la température de 230K que l'on obtient les meilleurs remplissages de couches.

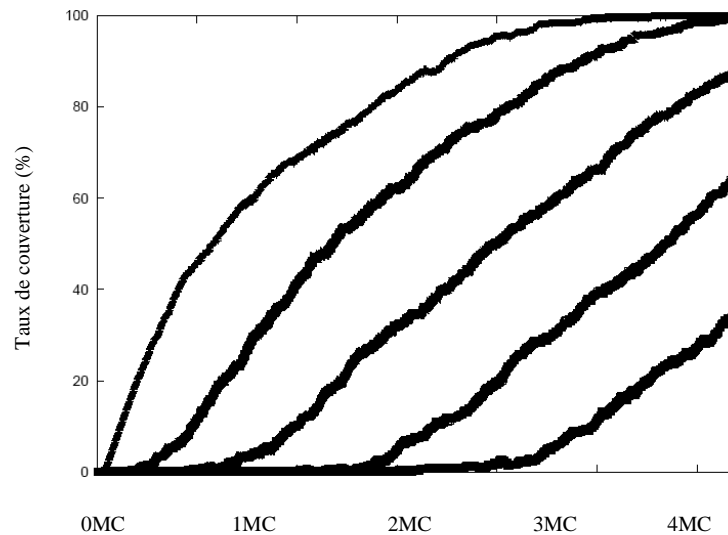


Fig.4.39 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Température du substrat: 300K

E) Cas de l'alliage $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}/\text{Cu}(111)$

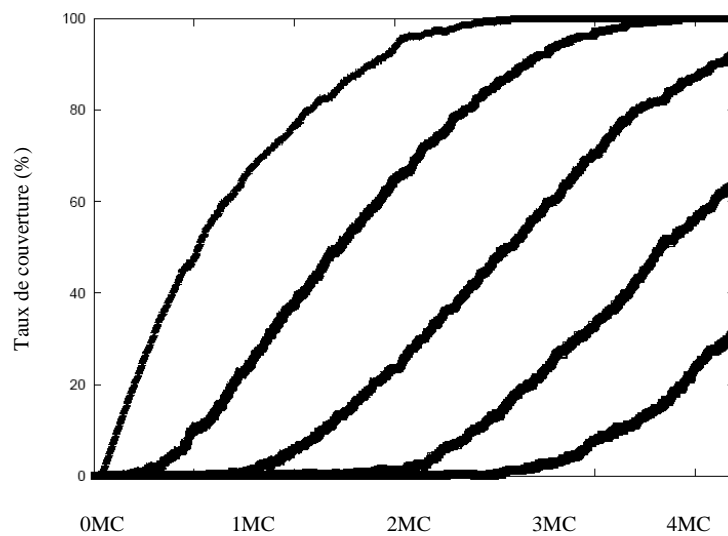


Fig.4.40 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Température du substrat: 230K

Les pentes des courbes montrent que c'est encore avec la température de 230K que l'on obtient les meilleurs résultats pour les remplissages des couches.

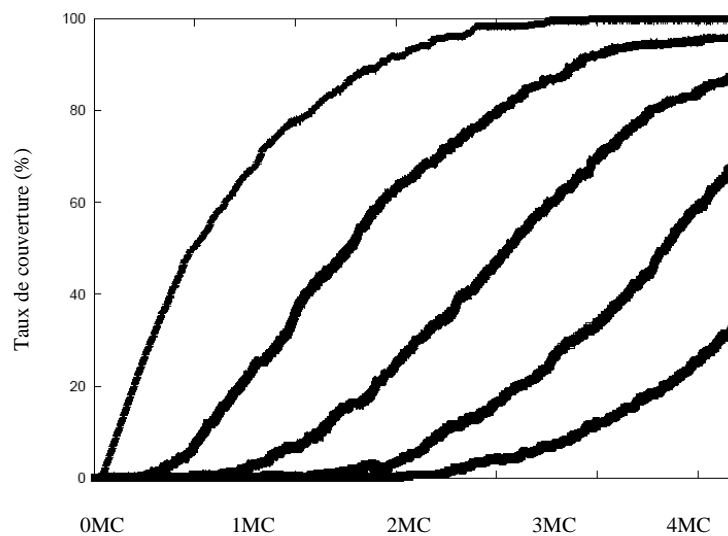


Fig.4.41 Taux de couverture des premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées.

Température du substrat: 300K

F) Conclusion sur l'influence de la température du substrat

Pour les systèmes constitués par un seul type d'atomes déposés sur un substrat (Fe/Cu ou Ni/Cu) le mode croissance se rapproche de plus en plus de la croissance 2D lorsqu'on augmente la température.

Par contre dans les cas des alliages, c'est l'inverse qui se produit. Plus la température augmente, plus la croissance devient tridimensionnelle. C'est dû au fait que les mobilités des atomes sont différentes pour une température donnée et ces différences augmentent avec la température.

4.2.5. Conclusion sur la croissance

D'une manière générale, l'augmentation de la mobilité des atomes entraîne l'amélioration de la qualité de croissance des couches, le mode de croissance tend vers une croissance couche par couche. En effet les atomes plus mobiles peuvent atteindre plus facilement les sites encore vides sur la surface. L'augmentation de la mobilité des atomes peut être obtenue soit par augmentation de l'énergie d'incidence soit par augmentation de la température du substrat. Elle peut aussi être obtenue par une incidence faisant un angle qui n'est pas normal à la surface, mais dans ce dernier cas, les rugosités de surface peuvent conduire à une croissance 3D en piégeant les atomes déposés en incidence oblique.

L'augmentation du temps de relaxation entre deux dépôts successifs, c'est-à-dire la diminution de la fréquence de déposition, conduit aussi à l'amélioration de la qualité de croissance. En effet, les atomes auront le temps de se mouvoir sur la surface pour atteindre les sites vides avant que les autres atomes arrivent.

La nature des atomes déposés joue aussi un rôle important dans le mode de croissance. Avec le nickel, les deux premières couches sont remplies en même temps quelles que soient les conditions de dépôts. Cela trouve sans doute son origine dans le potentiel d'interaction nickel-cuivre et des énergies de surface du cuivre et du nickel ainsi que leur énergie d'interface.

4.3. Etude des structures cristallines

Dans cette section, nous allons montrer les résultats obtenus sur l'étude des structures cristallines obtenues lors du dépôt de Fe et/Ni sur les substrat de Cu (111). Comme les structures adoptées par chaque élément sont conditionnées par l'accord des paramètres de mailles de l'élément concerné et les autres éléments présents, nous allons présenter les résultats par type de système en essayant de montrer les influences des paramètres de dépôt.

4.3.1. Cas du système Fe/Cu(111)

*Tab.4.1 Distances inter couches, distances interatomiques (Å)
en fonction de la fréquence de déposition*

Couche	Distances intercouches		Distances interatomiques	
	1atome/0.4ps	1atome/0.8ps	1atome/0.4ps	1atome/0.8ps
4 ^{ème} couche	2.01	2.00	2.46	2.45
3 ^{ème} couche	2.03	2.03	2.45	2.46
2 ^{ème} couche	2.02	2.04	2.45	2.44
1 ^{ère} couche	2.11	2.12	2.46	2.43
Substrat	2.11	2.11	2.41	2.43

*Tab.4.2 Structures et orientations des couches (%)
en fonction de la fréquence de déposition*

Couche	FCC(111) ou HCP		FCC(110)		BCC(111)		BCC(110)	
	1at/0.4ps	1at/0.8ps	1at/0.4ps	1at/0.8ps	1at/0.4ps	1at/0.8ps	1at/0.4ps	1at/0.8ps
4 ^{ème} couche	30.00	31.23	1.00	-	9.00	9.47	60.00	59.30
3 ^{ème} couche	33.97	36.94	0.54	2.22	6.25	7.22	59.24	53.61
2 ^{ème} couche	29.18	33.51	0.53	2.09	3.18	4.71	66.84	59.69
1 ^{ère} couche	61.84	63.85	1.58	2.82	-	1.28	36.58	32.05
Substrat	98.50	98.75	1.50	1.25	-	-	-	-

Dans les tableaux 4.1 et 4.2, nous avons les résultats des simulations en faisant varier la fréquence de déposition des atomes. La distance substrat-1^{ère} couche est de l'ordre de 2.11Å et devient de l'ordre de 2.03Å entre les couches supérieures (Tab.4.1). La première valeur correspond à la distance intercouche pour le fer ayant une structure FCC(111) tandis que la deuxième coïncide avec la distance intercouche pour la structure BCC(110). Ces données sur les distances sont confirmées par les proportions des structures FCC(111) et BCC(110) qui sont de l'ordre de 62% et 35% respectivement pour la 1^{ère} couche de fer et deviennent 30% et

65% pour les couches supérieures (Tab.4.2). La diminution de la fréquence de déposition a pour effet général d'augmenter la concentration de la structure FCC(111) dans chaque couche et de diminuer celle de BCC(110). Remarquons que la distance intercouche diminue en allant vers la surface. Notons aussi la présence non négligeable de la structure BCC(111), qui est de 1% pour la 1^{ère} couche de fer et arrive jusqu'à 10% à la 4^{ème} couche.

Concernant les distances interatomiques (Tab.4.1), nous voyons que celles-ci diminuent aussi lorsque la fréquence de déposition diminue. Ces distances sont proches mais inférieures à la distance interatomique pour la structure BCC(110) qui est de 2.49Å, c'est aussi le cas pour les distances intercouches.

*Tab.4.3 Distances intercouches, distances interatomiques (Å)
en fonction de l'angle d'incidence*

Couche	Distances inter couches		Distances inter atomiques	
	Normal	45°	Normal	45°
4 ^{ème} couche	2.01	2.01	2.47	2.44
3 ^{ème} couche	2.03	2.03	2.47	2.44
2 ^{ème} couche	2.02	2.03	2.46	2.45
1 ^{ère} couche	2.10	2.11	2.46	2.43
Substrat	2.10	2.11	2.42	2.43

*Tab.4.4 Structures et orientations des couches (%)
en fonction de l'angle d'incidence*

Couche	FCC(111) ou HCP		FCC(110)		BCC(111)		BCC(110)	
	Normal	45°	Normal	45°	Normal	45°	Normal	45°
4 ^{ème} couche	25.68	30.88	-	0.74	3.42	7.35	70.89	61.03
3 ^{ème} couche	31.06	32.12	0.27	0.61	1.91	6.06	66.76	61.21
2 ^{ème} couche	26.05	33.06	-	0.27	1.58	3.25	72.37	63.41
1 ^{ère} couche	62.37	60.67	-	2.31	-	0.51	37.63	36.50
Substrat	99.50	99.50	0.50	99.50	-	-	-	-

Dans la mesure où c'est l'angle d'incidence qui varie (Tab.4.3-4), nous avons les mêmes observations qu'avec la variation fréquence de déposition. La concentration de FCC(111) dans la première couche d'adatoms est de l'ordre de 60% tandis que celle de BCC(110) est 35%. A la 4^{ème} couche, ces concentrations deviennent respectivement 25% et 60% avec l'apparition de la structure BCC(111) aux environs de 7%.

Les proportions des FCC(111) augmentent en général quand l'angle d'incidence passe de la normale à 45° alors que celles des BCC(110) diminuent. On observe aussi que les distances interatomiques, pour chaque couche, avec l'angle d'incidence de 45° sont toujours inférieures à celles avec l'incidence normale.

*Tab.4.5 Distances inter couches, distances interatomiques (Å)
en fonction de la température du substrat*

Couche	Distances inter couches		Distances inter atomiques	
	230K	300K	230K	300K
4 ^{ème} couche	2.01	2.01	2.47	2.46
3 ^{ème} couche	2.03	2.03	2.47	2.45
2 ^{ème} couche	2.02	2.02	2.46	2.45
1 ^{ère} couche	2.10	2.11	2.46	2.46
Substrat	2.10	2.11	2.42	2.41

*Tab.4.6 Structures et orientations des couches (%)
en fonction de la température du substrat*

Couche	FCC(111) ou HCP		FCC(110)		BCC(111)		BCC(110)	
	230K	300K	230K	300K	230K	300K	230K	300K
4 ^{ème} couche	25.68	30.00	-	1.00	3.42	9.00	70.89	60.00
3 ^{ème} couche	31.06	33.97	0.27	0.54	1.91	6.25	66.76	59.24
2 ^{ème} couche	26.05	29.18	-	0.53	1.58	3.18	72.37	66.84
1 ^{ère} couche	62.37	61.84	-	1.58	-	-	37.63	36.58
Substrat	99.50	98.50	0.50	1.50	-	-	-	-

Avec la variation de la température du substrat, on observe pratiquement les mêmes résultats (Tab.4.5-6) que pour qu'avec les simulations précédentes (Tab.4.1-4). On note l'augmentation en général de la concentration de FCC(111) et la diminution de BCC(110) quand la température passe de 230K à 300K.

*Tab.4.7 Distances inter couches, distances interatomiques (Å)
en fonction de l'énergie des adatoms*

Couche	Distances inter couches		Distances inter atomiques	
	1eV	5eV	1eV	5eV
4 ^{ème} couche	2.01	2.01	2.48	2.47
3 ^{ème} couche	2.04	2.03	2.46	2.45
2 ^{ème} couche	2.03	2.07	2.44	2.46
1 ^{ère} couche	2.11	2.11	2.46	2.42
Substrat	2.10	2.10	2.43	2.44

*Tab.4.8 Structures et orientations des couches (%)
en fonction de l'énergie des adatoms*

Couche	FCC(111) ou HCP		FCC(110)		BCC(111)		BCC(110)	
	1eV	5eV	1eV	5eV	1eV	5eV	1eV	5eV
4 ^{ème} couche	29.19	28.85	0.34	0.33	7.38	6.56	62.75	64.26
3 ^{ème} couche	35.97	31.99	0.82	1.34	3.81	2.96	59.13	63.71
2 ^{ème} couche	35.25	45.14	0.26	2.10	3.39	0.79	61.10	51.97
1 ^{ère} couche	66.93	14.79	0.26	-	1.05	11.03	31.76	74.19
Substrat	99.00	98.25	1.00	1.75	-	-	-	-

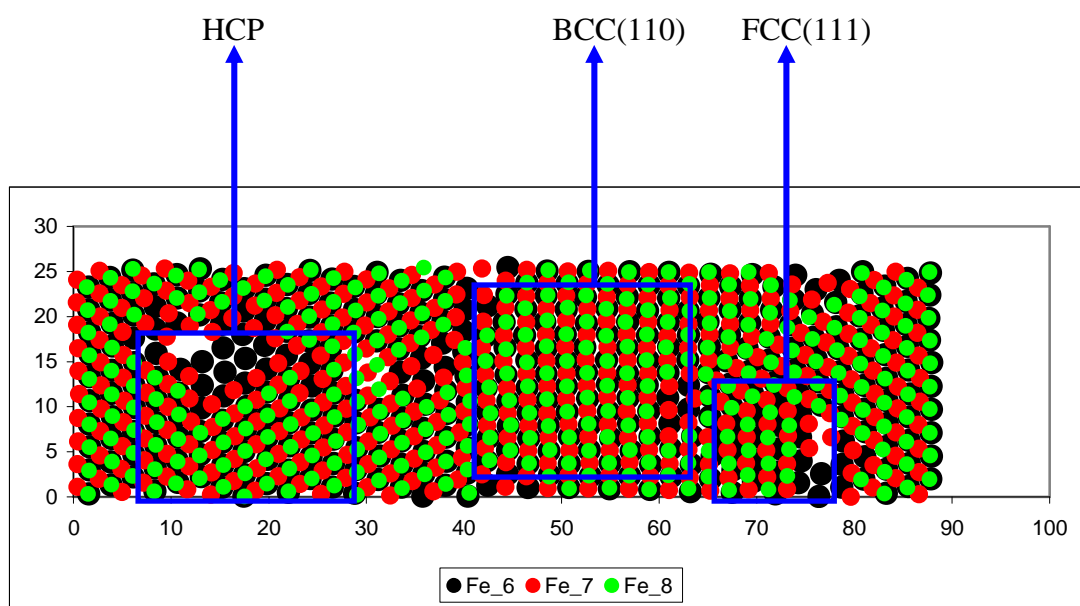
Les valeurs (distances interatomiques, distances intercouches, concentrations des différentes structures) données par l'énergie d'incidence de 1eV sont similaires aux valeurs obtenues précédemment. Il existe cependant des différences notables avec les résultats obtenus pour l'énergie d'incidence de 5eV. Dans la 1^{ère} couche par exemple, le FCC(111) est présent à 14% au lieu de 60% comme dans les autres cas. De même, la concentration de

BCC(110) est de 74% au lieu de 30%, et on remarque aussi la présence de BCC(111) à hauteur de 11% dans cette première couche. Pour la 2^{ème} couche, la concentration de FCC(111) monte jusqu'à 45% au lieu de 35%.

Nous pouvons affirmer que ces différences sont dues à l'énergie d'incidence de 5eV. En effet dans les autres cas où on a fait varier soit la fréquence de déposition, soit l'angle d'incidence, soit la température du substrat, l'énergie des adatoms a été de 1eV.

L'énergie élevée de 5eV perturbe donc les structures jusqu'à la couche la plus profonde des adatoms.

La figure 4.42 illustre la croissance de trois premières couches de fer sur le substrat. Nous pouvons observer sur cette figure la coexistence de plusieurs structures et orientations cristallines.



*Fig.4.42 Vue de dessus des trois premières couches de fer
 Fe_6: Atome de fer dans la 1^{ère} couche d'adatoms
 Fe_7: Atome de fer dans la 2^{ème} couche d'adatoms
 Fe_8: Atome de fer dans la 3^{ème} couche d'adatoms*

4.3.2. Cas du système Ni/Cu(111)

*Tab.4.9 Distances inter couches, distances interatomiques (Å)
en fonction de la fréquence de déposition*

Couche	Distances inter couches		Distances inter atomiques	
	1atome/0.4ps	1atome/0.8ps	1atome/0.4ps	1atome/0.8ps
4 ^{ème} couche	1.95	1.94	2.41	2.39
3 ^{ème} couche	1.97	1.98	2.43	2.41
2 ^{ème} couche	1.99	2.00	2.41	2.39
1 ^{ère} couche	2.07	2.06	2.42	2.42
Substrat	2.10	2.11	2.43	2.44

*Tab.4.10 Structures et orientations des couches (%)
en fonction de la fréquence de déposition*

Couche	FCC(111) ou HCP		FCC(110)	
	1at/0.4ps	1at/0.8ps	1at/0.4ps	1at/0.8ps
4 ^{ème} couche	97.95	99.62	2.05	0.38
3 ^{ème} couche	97.75	96.93	2.25	3.07
2 ^{ème} couche	94.72	94.79	5.28	5.21
1 ^{ère} couche	91.98	92.46	8.02	7.54
Substrat	97.25	94.50	2.75	5.50

*Tab.4.11 Distances inter couches, distances interatomiques (Å)
en fonction de l'angle d'incidence*

Couche	Distances intercouches		Distances inter atomiques	
	Normal	45°	Normal	45°
4 ^{ème} couche	1.97	1.98	2.40	2.39
3 ^{ème} couche	1.99	1.99	2.40	2.40
2 ^{ème} couche	1.98	1.98	2.41	2.42
1 ^{ère} couche	2.05	2.05	2.45	2.44
Substrat	2.10	2.10	2.45	2.46

*Tab.4.12 Structures et orientations des couches (%)
en fonction de l'angle d'incidence*

Couche	FCC(111) ou HCP		FCC(110)	
	Normal	45°	Normal	45°
4 ^{ème} couche	98.13	99.64	1.87	0.36
3 ^{ème} couche	97.32	98.75	2.68	1.25
2 ^{ème} couche	98.66	98.30	1.34	1.70
1 ^{ère} couche	92.89	94.05	7.11	5.95
Substrat	94.75	97.50	5.25	2.50

*Tab.4.13 Distances inter couches, distances interatomiques (Å)
en fonction de l'énergie des adatoms*

Couche	Distances inter couches		Distances inter atomiques	
	1eV	5eV	1eV	5eV
4 ^{ème} couche	1.94	1.96	2.41	2.41
3 ^{ème} couche	1.96	1.98	2.43	2.41
2 ^{ème} couche	1.98	2.00	2.43	2.42
1 ^{ère} couche	2.06	2.07	2.46	2.43
Substrat	2.10	2.10	2.45	2.45

*Tab.4.14 Structures et orientations des couches (%)
en fonction de l'énergie des adatoms*

Couche	FCC(111) ou HCP		FCC(110)	
	1eV	5eV	1eV	5eV
4 ^{ème} couche	100.00	98.96	-	1.04
3 ^{ème} couche	97.44	98.63	2.56	3.79
2 ^{ème} couche	95.67	96.21	4.33	4.53
1 ^{ère} couche	92.35	95.47	7.65	3.02
Substrat	97.00	100.00	3.00	-

*Tab.4.15 Distances inter couches, distances interatomiques (Å)
en fonction de la température du substrat*

Couche	Distances inter couches		Distances inter atomiques	
	230K	300K	230K	300K
4 ^{ème} couche	1.97	1.95	2.40	2.41
3 ^{ème} couche	1.99	1.97	2.40	2.43
2 ^{ème} couche	1.98	1.99	2.41	2.41
1 ^{ère} couche	2.05	2.07	2.45	2.42
Substrat	2.10	2.10	2.45	2.43

*Tab.4.16 Structures et orientations des couches (%)
en fonction de la température du substrat*

Couche	FCC(111) ou HCP		FCC(110)	
	230K	300K	230K	300K
4 ^{ème} couche	98.13	97.95	1.87	2.05
3 ^{ème} couche	97.32	97.75	2.68	2.25
2 ^{ème} couche	98.66	94.72	1.34	5.28
1 ^{ère} couche	92.89	91.98	7.11	8.02
Substrat	94.75	97.25	5.25	2.75

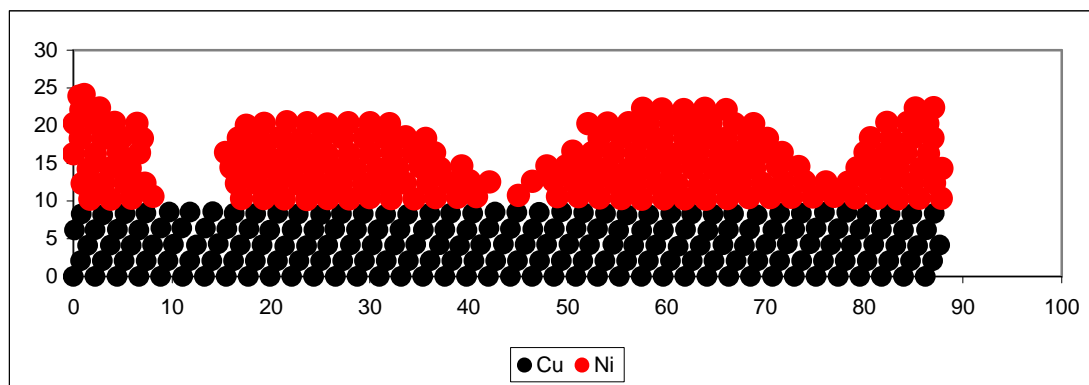
D'après les tableaux 4.9-16, on voit que les paramètres cristallins du nickel ne varient pas beaucoup avec les conditions de dépôt.

D'après ces tableaux, les distances intercouches diminuent lorsqu'on part de la 1^{ère} jusqu'à la 4^{ème} couche. La distance 1^{ère} couche-substrat, de l'ordre de 2.05Å se situe entre la distance intercouches cuivre FCC(111), de 2.08Å, et celle du nickel FCC(111), de 2.03Å. Les distances entre les autres couches sont inférieures à 2.03Å, distance intercouches pour le nickel FCC(111). On a donc une sorte de compression des couches.

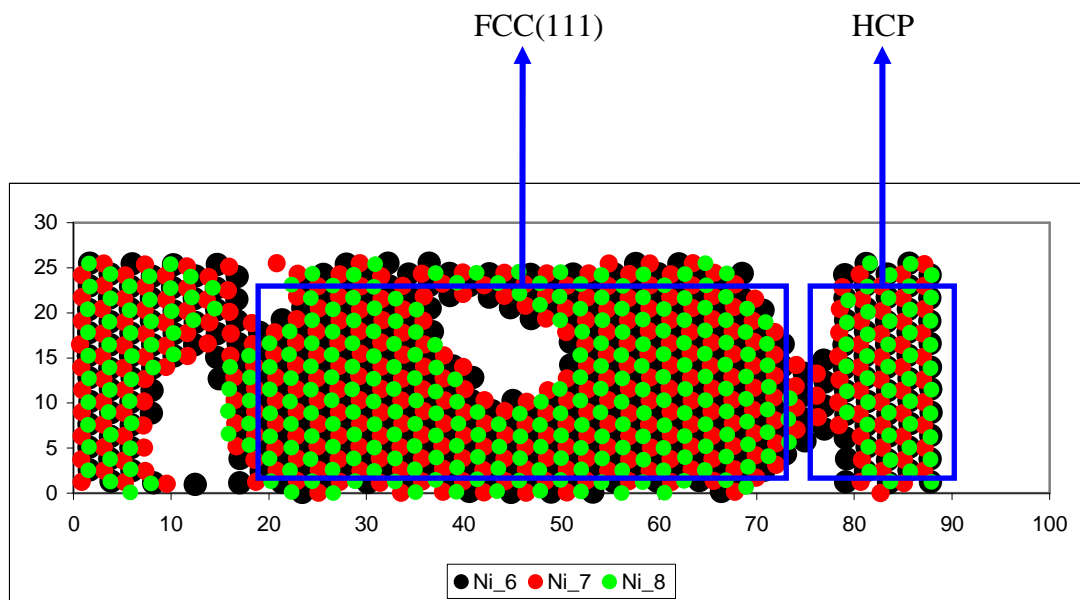
De même, les distances interatomiques, qui sont de l'ordre de 2.40Å, sont inférieures à la distance interatomique pour le nickel à l'état massif qui est de 2.49Å.

La structure FCC(111) est présente à plus de 90% dans toutes les couches. Cette concentration augmente au fur et à mesure que l'on monte vers la surface.

Les figure 4.43 illustre la croissance de couches de nickel sur le substrat (Vue selon une coupe suivant la longueur). La figure 4.44 illustre la vue de dessus des trois premières couches. Nous pouvons observer sur ces figures la présence de structures HCP et FCC(111). On remarque aussi la présence de trous de quelques plans atomiques de profondeur.



*Fig.4.43 Vue selon une coupe suivant la longueur
 Fe_6: Atome de fer dans la 1^{ère} couche d'adatoms
 Fe_7: Atome de fer dans la 2^{ème} couche d'adatoms
 Fe_8: Atome de fer dans la 3^{ème} couche d'adatoms*



*Fig.4.44 Vue de dessus de trois premières couches de nickel
 Ni_6: Atome de fer dans la 1^{ère} couche d'adatoms
 Ni_7: Atome de fer dans la 2^{ème} couche d'adatoms
 Ni_8: Atome de fer dans la 3^{ème} couche d'adatoms*

4.3.3. Influences des concentrations de Fe et Ni

A) Etude des structures cristallines

*Tab.4.17 Distances intercouches (Å)
en fonction des quantités de Fe et Ni*

Couche	Fe _{0.75} Ni _{0.25}		Fe _{0.50} Ni _{0.50}		Fe _{0.25} Ni _{0.75}	
	Ni-Ni	Fe-Fe	Ni-Ni	Fe-Fe	Ni-Ni	Fe-Fe
4 ^{ème} couche	1.99	2.00	1.98	2.00	1.96	1.99
3 ^{ème} couche	1.99	2.03	1.99	2.05	1.97	2.02
2 ^{ème} couche	2.04	2.07	1.99	2.10	1.98	2.08
1 ^{ère} couche	2.11	2.10	2.11	2.10	2.09	2.06
Substrat	2.11	2.11	2.11	2.11	2.11	2.11

La distance substrat-fer est toujours inférieure à la distance substrat-nickel. Les atomes se trouvent en général plus près du substrat que ceux du nickel. Ce ci est confirmé par le tableau 4.18 dans lequel on aperçoit que les concentrations du fer dans la 1^{ère} couche sont toujours supérieures aux concentrations déposées: 77.50% au lieu de 75%, 58% au lieu de 50% et 37.69% au lieu de 25%.

Pour les distances intercouches des adatoms, les distances fer-fer sont supérieures aux distances nickel-nickel. Les distances nickel-nickel (1.99Å et 2.04Å) sont proches de la distance intercouche pour le nickel à l'état massif (2.03Å). Pour le fer, dans la 2^{ème} couche, la distance (2.07Å) est proche de celle de la structure FCC(111) (2.11Å) et pour les 3^{ème} et 4^{ème} couches les distances (2.03Å et 2.00Å) sont proche de la distance pour BCC(110) (2.03Å).

*Tab.4.18 Taux de Fe et Ni dans les couches (%)
en fonction des quantités de Fe et Ni déposés*

Couche	Fe _{0.75} Ni _{0.25}		Fe _{0.50} Ni _{0.50}		Fe _{0.25} Ni _{0.75}	
	Ni	Fe	Ni	Fe	Ni	Fe
4 ^{ème} couche	27.40	72.60	45.22	54.78	76.34	23.66
3 ^{ème} couche	20.00	80.00	51.63	48.37	76.52	23.48
2 ^{ème} couche	32.12	67.88	58.15	41.85	86.63	13.37
1 ^{ère} couche	22.50	77.50	42.00	58.00	62.31	37.69

*Tab.4.19 Distances interatomiques (Å)
en fonction des quantités de Fe et Ni*

Couche	$\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$		$\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$		$\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$	
	Ni-Ni	Fe-Fe	Ni-Ni	Fe-Fe	Ni-Ni	Fe-Fe
4 ^{ème} couche	2.47	2.49	2.43	2.53	2.42	2.82
3 ^{ème} couche	2.55	2.48	2.49	2.59	2.43	2.80
2 ^{ème} couche	2.50	2.48	2.43	2.51	2.44	2.64
1 ^{ère} couche	2.57	2.44	2.54	2.48	2.45	2.59
Substrat (Cu)	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44

Les distances interatomiques Ni-Ni et Fe-Fe varient en fonction des concentrations de Ni et Fe (Tab.4.19). Les distances interatomiques entre atomes de même espèce diminuent lorsque la concentration de cet atome augmente. Ceci est dû au fait que lorsque la concentration augmente, les atomes se regroupent pour former de gros amas et les distances sont ainsi contractées. Par contre avec une faible concentration, les atomes se dispersent en petits îlots et leurs distances interatomiques augmentent.

*Tab.4.20 Structures et orientations des Ni dans chaque couche (%)
en fonction des quantités de Fe et Ni*

Couche	FCC(111) ou HCP			FCC(110)		
	$\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$	$\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$	$\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$	$\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$	$\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$	$\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$
4 ^{ème} couche	91.25	91.87	99.53	8.75	8.13	0.47
3 ^{ème} couche	93.06	94.21	99.64	6.94	5.79	0.36
2 ^{ème} couche	95.16	96.55	99.11	4.84	3.45	0.89
1 ^{ère} couche	90.00	91.07	91.94	10.00	8.93	8.06
Substrat	97.75	98.00	97.50	2.25	2.00	2.50

Les proportions des structures FCC(111) pour le nickel sont toujours supérieures à 90% et elles augmentent avec la concentration de Ni. Cette proportion élevée de la structure FCC(111) et sa variation en fonction de la concentration sont dues au fait que la structure cristalline naturelle du nickel est le FCC; lorsque le Ni est minoritaire, il modifie sa structure

et son orientation pour s'ajuster avec l'autre élément en présence, mais quand il est supérieur en nombre, c'est lui qui impose sa structure et son orientation.

*Tab.4.21 Structures et orientations des Fe dans chaque couches (%)
en fonction des quantités de Fe et Ni*

Couche	FCC(111) ou HCP			FCC(110)			BCC(111)			BCC(110)		
	Fe _{0.75}	Fe _{0.50}	Fe _{0.25}	Fe _{0.75}	Fe _{0.50}	Fe _{0.25}	Fe _{0.75}	Fe _{0.50}	Fe _{0.25}	Fe _{0.75}	Fe _{0.50}	Fe _{0.25}
	Ni _{0.25}	Ni _{0.50}	Ni _{0.75}	Ni _{0.25}	Ni _{0.50}	Ni _{0.75}	Ni _{0.25}	Ni _{0.50}	Ni _{0.75}	Ni _{0.25}	Ni _{0.50}	Ni _{0.75}
4 ^{ème} couche	27.36	24.83	18.18	1.89	4.70	6.06	12.74	18.12	18.18	58.02	52.35	57.58
3 ^{ème} couche	33.68	32.58	27.06	2.78	7.30	5.88	7.29	13.48	20.00	56.25	46.07	47.06
2 ^{ème} couche	39.69	38.92	34.62	4.96	8.98	11.54	3.44	4.19	3.85	51.91	47.90	50.00
1 ^{ère} couche	52.58	49.57	42.67	4.52	5.60	2.00	0.97	0.86	2.00	41.94	43.97	53.33
Substrat	97.75	98.00	97.50	2.25	2.00	2.50	-	-	-	-	-	-

Le tableau 4.21 montre les structures adoptées par le fer en fonction des quantités de Ni et Fe dans le système. On remarque la présence de plusieurs structures et orientations. La présence de FCC(111) diminue à mesure que le nombre d'atomes de Fe diminue. Cette diminution de la structure FCC(111) est compensée par l'augmentation de BCC(110) et BCC(111). On peut dire alors que les concentrations des éléments qui entrent dans la composition d'un alliage jouent un rôle important dans les structures et orientations cristallines de ces éléments.

B) Etude des ségrégations

La *ségrégation* est un phénomène qui se passe dans un alliage au cours de laquelle les différents éléments de l'alliage ont tendance à se mélanger entre eux ou au contraire à rester groupés entre éléments de même espèce.

Il existe deux sortes de ségrégation: la ségrégation en profondeur, qui caractérise la préférence d'un élément à aller vers la surface ou au contraire s'enfoncer vers la profondeur, et la ségrégation en surface, qui caractérise la propriété d'un élément, dans une couche, à se mélanger avec des éléments de type différent, dans la même couche, ou à rester groupé entre élément de même nature.

Les ségrégations en profondeur sont résumées au tableau 4.18 où l'on aperçoit que les atomes de fer ont tendances à aller vers le substrat et les atomes de Ni à partir vers la surface.

Les figures suivantes (Fig.4.45-50) montrent les phénomènes de ségrégation en surface. D'après ces figures, on voit que les atomes ont tendances à rester groupés entre éléments de même espèce.

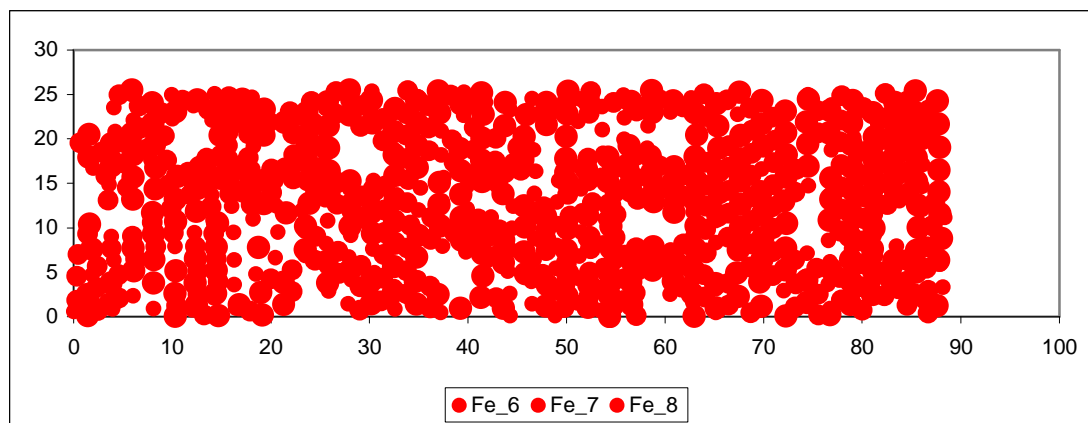


Fig.4.45 Atomes de fer dans la 1^{ère} couche (Fe_6) 2^{ème} couche (Fe_7) et 3^{ème} couche (Fe_8) dans l'alliage $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$

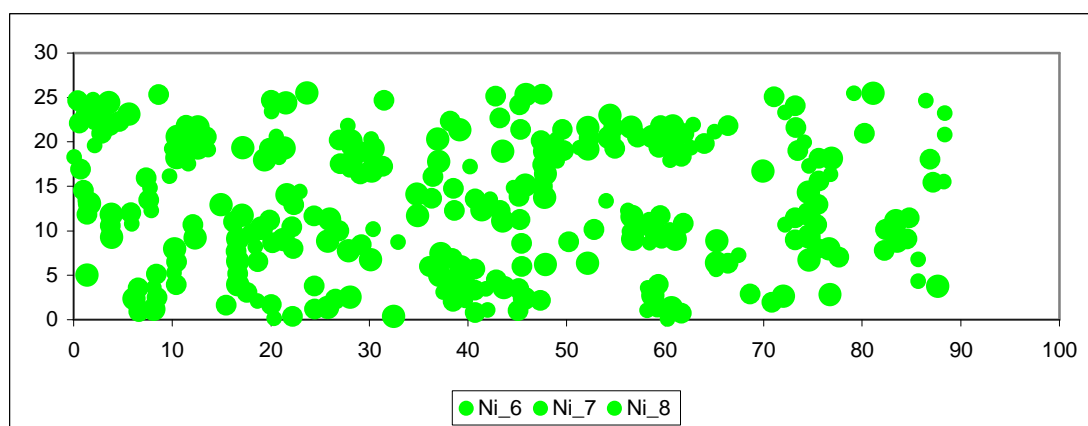


Fig.4.46 Atomes de nickel dans la 1^{ère} couche (Ni_6) 2^{ème} couche (Ni_7) et 3^{ème} couche (Ni_8) dans l'alliage $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$

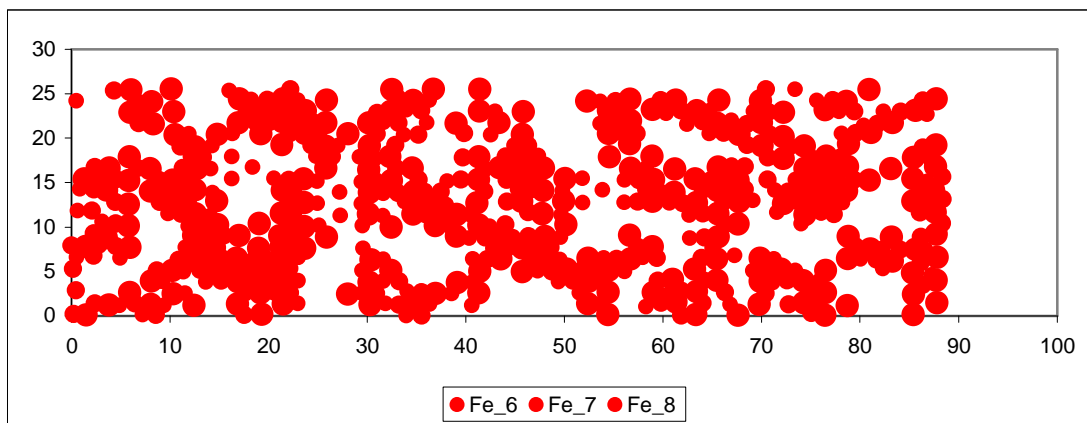


Fig.4.47 Atomes de fer dans la 1^{ère} couche (Fe_6) 2^{ème} couche (Fe_7) et 3^{ème} couche (Fe_8) dans l'alliage $Fe_{0.50}Ni_{0.50}$

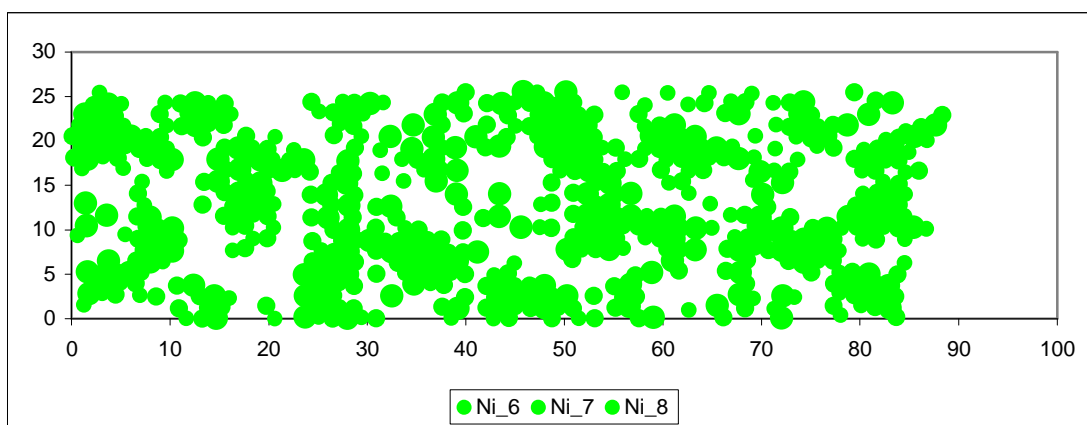


Fig.4.48 Atomes de nickel dans la 1^{ère} couche (Ni_6) 2^{ème} couche (Ni_7) et 3^{ème} couche (Ni_8) dans l'alliage $Fe_{0.50}Ni_{0.50}$

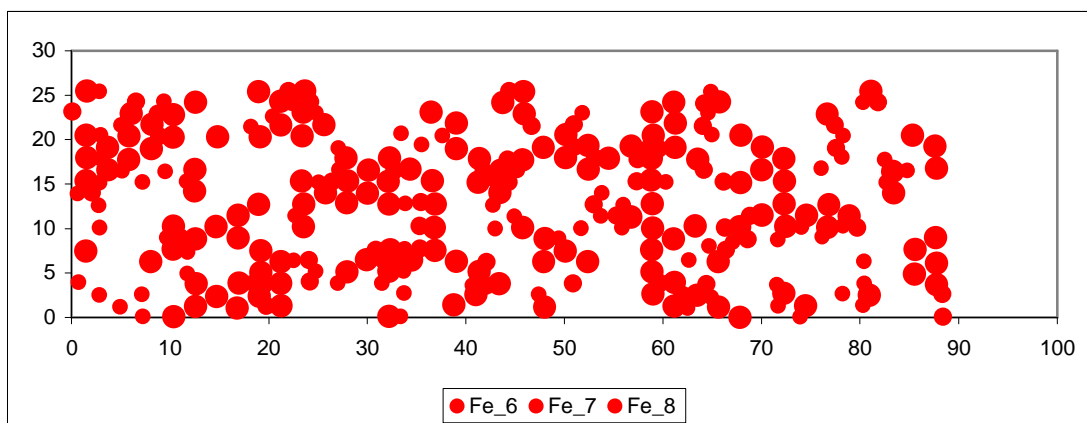


Fig.4.49 Atomes de fer dans la 1^{ère} couche (Fe_6) 2^{ème} couche (Fe_7) et 3^{ème} couche (Fe_8) dans l'alliage $Fe_{0.25}Ni_{0.75}$

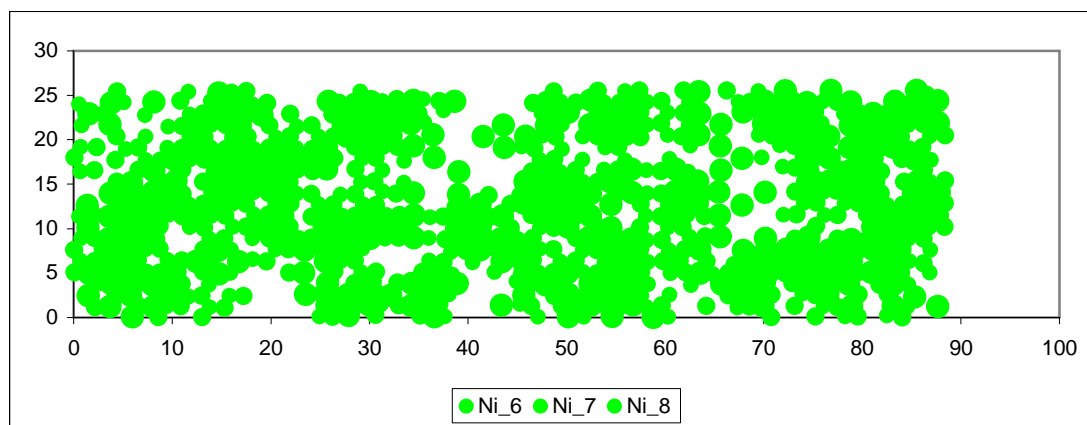


Fig.4.50 Atomes de nickel dans la 1^{ère} couche (Ni_6) 2^{ème} couche (Ni_7) et 3^{ème} couche (Ni_8) dans l'alliage $\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$

4.3.4. Conclusion sur l'étude des structures cristallines

Les paramètres les plus importants qui déterminent les structures cristallines sont les paramètres cristallographiques des éléments mis en jeu donc les concentrations de ces éléments dans le système étudié. Les éléments essaient de trouver les accords de mailles entre eux en adoptant plusieurs structures et orientations cristallines dans une même couche. L'augmentation de la mobilité des atomes a pour effet général de contracter les distances: distances interatomiques et distances intercouches. La contraction de ces distances conduit à la diminution de l'énergie des atomes. L'augmentation de la mobilité des atomes peut être obtenue de plusieurs façons. Elle peut être obtenue par la diminution de la fréquence de déposition, car les atomes ont le temps de se déplacer sur la surface avant l'arrivée des atomes suivants, ou par l'augmentation de la température du substrat. On peut aussi obtenir l'augmentation de la mobilité des atomes en communiquant à ces atomes des composantes de vitesses parallèles à la surface. Ceci est réalisé avec les atomes arrivant en incidence oblique (45°). L'accroissement de la mobilité est aussi obtenu en augmentant l'énergie d'incidence des adatoms.

Ces paramètres qui augmentent la mobilité des atomes ont seulement pour effet de diminuer les distances interatomiques et intercouches. Ils n'ont pas beaucoup d'effet sur les proportions des structures et orientations cristallines sauf l'énergie d'incidence de 5eV pour laquelle les atomes énergétiques perturbent les structures jusqu'à la couche la plus profonde des adatoms.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié, par la méthode Monte Carlo et par la Dynamique Moléculaire, la croissance et les structures de FeNi sur un substrat de Cu(111). Lors de cette étude, les influences des différents paramètres de dépôts ont été analysées. Dans les simulations Monte Carlo, les paramètres sont la température du substrat: 230K et 300K, et les proportions de Ni et Fe: 25% de Ni et 75% de Fe, 50% de Ni et 50% de Fe, 75% de Ni et 25% de Fe, et 100% de Ni ou 100% de Fe. Dans les simulations de Dynamique Moléculaire, les paramètres mis en jeu sont la température du substrat et les proportions de Ni et Fe, qui sont identiques aux paramètres utilisés en simulation Monte Carlo, ainsi que la fréquence de déposition des adatoms: 1atome/0.4ps et 1atome/0.8ps, l'angle d'incidence des adatoms: normale et faisant un angle de 45° avec la surface, et l'énergie des adatoms: 1eV et 5eV.

Les simulations Monte Carlo et Dynamique Moléculaire ont montré que les atomes déposés sur le substrat cherchent d'abord à accorder leurs paramètres de mailles avec les atomes du substrat auprès de ce dernier. Lorsqu'on s'éloigne de ce substrat, les atomes déposés commencent à adopter leurs propres paramètres de mailles s'ils sont déposés à l'état pur. Par contre, s'ils sont déposés à l'état d'alliage, ils doivent aussi trouver les accords de mailles nécessaires pour trouver les structures stables avec les atomes avec lesquels ils sont déposés.

La diminution de la fréquence de déposition, l'augmentation de la température du substrat et l'énergie d'incidence des adatoms, et l'incidence oblique au lieu de normale à la surface ont pour effet d'augmenter la mobilité des adatoms à la surface. Cette augmentation de mobilité a pour conséquence d'améliorer la qualité de croissance des couches et aussi l'adoption de structures et orientations cristallines les plus stables. En effet, les atomes plus mobiles peuvent atteindre les sites encore vides sur la surface et favorisent ainsi la croissance couche par couche. De même, à cause de leur mobilité plus grande, ils peuvent se réarranger plus facilement entre eux pour adopter les structures qui à la fois minimisent leurs énergies et offrent le plus grand accord de paramètres de mailles avec les autres éléments.

Les concentrations des atomes mis en jeu jouent le rôle le plus important dans la détermination des structures adoptées dans chaque couche. Les concentrations des différentes structures (FCC(111), FCC(110), BCC(110)) sont plus ou moins importantes selon les proportions de Ni et Fe. D'une manière générale, c'est le fer qui adopte plusieurs configurations pour s'adapter aux autres éléments en présence.

Les énergies d'interaction entre atomes identiques et atomes de types différents jouent aussi un rôle important dans la mesure où les atomes ont tendance à se grouper entre éléments de même espèce et la croissance du nickel sur le cuivre présente des trous qui font apparaître la surface du cuivre alors que les couches déposées sont d'une hauteur de quelques plans atomiques.

Les résultats des simulations Monte Carlo et Dynamique Moléculaire présentent quelques différences dans la mesure où avec les simulations de Dynamique Moléculaire, les atomes arrivent un à un sur le substrat avec des vitesses d'incidence qui les font enfoncer dans le substrat tandis qu'avec les simulations Monte Carlo, les atomes sont déjà déposés sur le substrat sous forme de couches pleines. Les simulations avec la méthode Monte Carlo sont donc faites sur la détermination statistique des structures stables de couches de Fe et/ou Ni sur Cu dans un état d'équilibre. Par contre, pour la Dynamique Moléculaire, on a simulé l'évolution dynamique des croissances de couches de Fe et/ou Ni déposées sur Cu et on a déterminé à la fin les structures obtenues.

Références

- [1] <http://perso.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/phys.htm>
- [2] I. CHADO, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg I, (2002).
- [3] S. ANDRIEU, Introduction aux couches minces et réseaux, Ecole Franco-Roumaine, (2003).
- [4] E. DEFAY, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (1999).
- [5] J.S MICHA, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, (2002).
- [6] E.D McCLANAHAN, N. LAEGREID, Sputtering by particle bombardment III, Berlin: Springer Verlag, (1991), 339.
- [7] L. MAISSEL, R. GLANG, Handbook of thin film technology, New-York: McGraw Hill, (1970).
- [8] L. GIACOMONI, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, (1998).
- [9] B. MEVEL, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, (1997).
- [10] C. COWACHE, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, (1995).
- [11] P.O JUBERT, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, (1992).
- [12] N. CHERIEF, D. GIVORD, O.F.K McGRATH, Y. OTANI, F. ROBAUT, J. Magn. Mater., 126 (1993), 225.
- [13] W.R BURGER, R. REIG, J. Appl. Phys., 62 (1987), 4255.
- [14] I. NAGAI, T. TAKAHAGI, A. ISHITANI., H. KURODA, M. YOSHIKAWA, J. Appl. Phys., 64 (1988), 5183.
- [15] H. SANKUR, W.J GUNNING, J. DENATALE, J.F FLINTUFF, J. Appl. Phys., 65 (1989), 2475.
- [16] F. ROBAUT, P. MILKULIK, N. CHERIEF, O.F.K McGRATH, D. GIVORD, T. BOMBACH, J.Y VEUILLEN, J. Appl. Phys., 78 (1995), 995.
- [17] S. JAREN, E. du TREMOLET de LACHEISSERIE, D. GIVORD, C. MEYER, J. Magn. Mater., 165 (1997), 172.
- [18] S. FAHLER, M. STORMER, H.U KREBS, Appl. Surf. Sci., 109 110 (1997), 433.
- [19] N. CHERIEF, D. GIVORD, A. LIENARD, K. MACKAY, O.F.K McGRATH, J.P REBOUILLAT, F. ROBAUT, Y. SOUCHE, J. Magn. Mater., 121 (1993), 94.
- [20] C. de JULIAN FERNANDEZ, J.L VASSENT, D. GIVORD, Appl. Surf. Sci., 150 (1999), 138.
- [21] G. ERTL, J. KUPPERS, Low Energy Electron and Surface Chemistry VCH, (1985).
- [22] P. AUGER, J. Phys. Radium, 6 (1925), 205.
- [23] A. CORNET, J.P DEVILLE, Physique et Ingénierie des Surfaces, (1998), 218.
- [24] I. MEUNIER, Thèse de Doctorat, Université de la Méditerranée Aix-Marseille II, (2001).

- [25] W.K CHU, J.W MAYER, M.A NICOLET, Backscattering Spectrometry, ed. Academic Press, N-Y (1978).
- [26] J.E MAHAN, K.M GEIB, G.Y ROBINSON, R.G LONG, J. Vac. Sci. Technol., A8 (1990), 3692.
- [27] O. FRUCHART, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, (1998).
- [28] G. BINNIG, H. ROHRER., C. GERBER, E. WEIBEL, Phys. Rev. Lett., 49 (1982), 57.
- [29] G. BINNIG, H. ROHRER., C. GERBER, E. WEIBEL, Appl. Phys. Lett., 40 (1982), 178.
- [30] G. BINNIG, H. ROHRER., Rev. Mod. Phys., 59 (1987), 615.
- [31] E. BOURDEL, S. REYNAL, Physique des Semiconducteurs, (2003).
- [32] Techniques Spectrométriques, Ecole des Mines de Saint Etienne.
- [33] V. DA COSTA, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg I, (1996).
- [34] L. ROYER, Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr., 51 (1928), 7.
- [35] J.A VENABLES, G.D.T SPILLER, M. HANBUCKEN, Rep. Prog. Phys., 47 (1984), 399.
- [36] E. BAUER, Z. Kristallogr., 110 (1958), 372.
- [37] M.Y GRINFEL'D, Sov. Phys. Dokl., 31 (1986), 831.
- [38] L.M SANDER, Phys. Rev. Lett., 66 (1991), 3032.
- [39] P. MULLER, R. KERN, in Stress and Strain in Epitaxy: Theoretical concepts, measurements and applications. Ed. M. Hanbaucken, (2001).
- [40] C.C CHEN, P.M MATHIAS, AIChE Journal, 48 (2002), 194.
- [41] J.J DE PABLO, F.A ESCOBEDO, AIChE Journal, 48 (2002), 2716.
- [42] S.I SANDLER, Fluid Phase Equilibria, 201 (2003), 147.
- [43] D.A Mc QUARRY, Statistical Mechanics, Harper and Collins Publishers, New York, ISBN 06-044366-9, Etats-Unis (1976).
- [44] M.P ALLEN, D.J TILDESLEY, Computer Simulation of Liquids, Oxford University Publications, ISBN 0-19-855645-4, New York, Royaume-Uni (1987).
- [45] D. FRENKEL, B. SMIT, Academic Press, ISBN 0-12-267370-0, San Diego (1996).
- [46] H. DUGAS, Principes de base en modélisation moléculaire. Aspects théoriques et pratique, (2000).
- [47] A.R LEACH, Longmann, Harlow, ISBN 0-582-23933-8, Royaume-Uni (1996).
- [48] M.K HADJ-KALI, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (2004).
- [49] J.M PRAUSNITZ, R.N LICHTENTHALER, E.G AZEVEDO, Prentice Hall International, Upper Saddle River. ISBN 0-13-977745-8 (1999).

- [50] N. METROPOLIS, A.W ROSEBLUTH, M.N ROSENBLUTH, A.H TELLER, E. TELLER, J. Chem. Phys., 21 (1953), 1087.
- [51] A. FUCHS, A. BOUTIN, B. ROUSSEAU, Entropie, 208 (1997), 5.
- [52] P. M. MORSE, Phys. Rev., 34 (1930), 57.
- [53] GIRIFALCO, WEIZER, Phys. Rev., 114 (1959), 687
- [54] M. STONEHAM, J. HARDING, MRS Bulletin 21 (1996), 29.
- [55] J. H. HARDING, edited by M. Meyer and V. Pontikis (Kluwer Academic Publishers: Dordrecht), (1991).
- [56] F. H. STILLINGER, T. A. WEBER, Phys. Rev. B, 31 (1985), 5262.
- [57] F. H. STILLINGER, T. A. WEBER, J. Chem. Phys. B, 88 (1988), 5123.
- [58] J. TERSOFF, Phys. Rev. Lett., 56 (1986), 632.
- [59] J. TERSOFF, Phys. Rev. B, 39 (1989), 5566.
- [60] S. J. COOK, P. CLANCY, Phys. Rev. B, 47 (1993), 7686.
- [61] D. W. BRENNER, Phys. Rev. B, 42 (1990), 9458.
- [62] S. J. STUART, A. B. TUTEIN, J. A. HARRISON, J. Chem. Phys., 112 (2000), 6472.
- [63] D. G. PETTIFOR AND I. I. OLEINIK, Phys. Rev B, 59 (1999), 8487.
- [64] N. L. ALLINGER, K. CHEN, J.-H. LII, J. Comput. Chem., 17 (1996), 642.
- [65] W. L. JORGENSEN, D. S. MAXWELL, J. TIRADO-RIVES, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996), 11225.
- [66] W. D. CORNELL, P. CIEPLAK, C. I. BAYLY, I. R. GOULD, K. M. MERZ JR., D. M. FERGUSON, D. C. SPELLMEYER, T. FOX, J. W. CALDWELL, P. A. KOLLMAN, J. Am. Chem. Soc., 117 (1995), 5179.
- [67] S. M. FOILES, MRS Bulletin, February issue (1996), 24.
- [68] A.E DEPRISTO *et al.*, Surf. Sci., 310 (1994), 425.
- [69] M.S DAW, M.I BASKES, Phys. Rev. B., 29 (1984), 6443
- [70] S. M. FOILES, M. I. BASKES, M. S. DAW, Phys. Rev. B, 33 (1986), 7983.
- [71] S.M. FOILES, Phys. Rev. B, 32 (1985), 3409.
- [72] M.S DAW, M.I BASKES, Phys. Rev. B, 29 (1984), 6443.
- [73] M.I. BASKES, Phys. Rev. B, 46 (1992), 2727.
- [74] M. S. DAW, S. M. FOILES, M. I. BASKES, Mat. Sci. Rep., 9 (1993), 251.
- [75] M.I BASKES AND R.A. JOHNSON, Model. Simul. Mater. Sci. Eng., 2 (1994), 147.
- [76] R.A JOHNSON, Phys. Rev. B, 37(1988), 3924.
- [77] R.A JOHNSON, Phys. Rev. B 39 (1989), 12554.
- [78] D.J OH, JOHNSON, J. Mater. Res., 4 (1989), 1195.
- [79] OH, JOHNSON, J. Mater. Res., 3 (1988), 471.

- [80] R.A JOHNSON *et al.*, Acta Mater., 49 (2001), 4005.
- [81] R.A JOHNSON *et al.* Prog. Mat. Sci., 46 (2001), 329.
- [82] P. OHRESSER, J.SHEN, J. BARTHEL, C.V MOHAN, M. CLAUA, J. KIRSCHNER, Phys. Rev. B, 59 (1998), 3696.
- [83] W. ZOU, H.N.G WADLEY, X.W ZHOU, R.A JOHNSON, Phys. Rev. B, 64 (2001), 174418.
- [84] T.J RAEKER, A.E DePRISTO, Surf. Sci., 317 (1994), 283.
- [85] X.W ZHOU, R.A JOHNSON, H.N.G WADLEY, Phys. Rev. B, 69 (2004), 144113.
- [86] K. KADAU, R. MEYER, P. ENTEL, Surf. Rev. Lett., 6 (1999), 35.
- [87] H.N.G WADLEY, X.W ZHOU, R.A JOHNSON, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 672 (2001), 4.1.1
- [88] D.SPISAK, J. HAFNER, Phys. Rev. B, 64 (2001), 205422.
- [89] M. WEN, A.H.W NGAN, Acta Mater., 48 (2000), 4255.
- [90] ZHAN YANG, R.A JOHNSON, Model. Simul. Mater. Sci. Eng., 1 (1993), 707.
- [91] M. LUDWIG, D. FARKAS, D. PEDRAZA, S. SCHMAUDER, Model. Simul. Mater. Sci. Eng., 6 (1998), 19.

RANDRIANASOLOHARISOA Dimbimalala

Laboratoire de Physique de la Matière et du Rayonnement

Titre : « Etude de la croissance et de la structure de $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ déposé sur un substrat Cu(111) »

Ce travail est axé sur l'utilisation de la méthode de simulation Monte Carlo et de la Dynamique Moléculaire pour l'étude de la croissance et la structure cristalline de $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ ($x : 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) sur un substrat de Cu orienté (111). Les caractéristiques de ce système ont été étudiées en fonction de différents paramètres comme l'énergie et la fréquence de déposition des atomes de Ni et Fe, leur angle d'incidence par rapport à la normale à la surface de Cu, et la température du substrat Cu(111). L'étude a été faite en utilisant un potentiel semi empirique obtenu par la méthode EAM (Embedded Atom Method) pour modéliser les interactions entre les atomes.

Ce manuscrit est divisé en trois parties. Les deux premières parties sont consacrées d'une part, à la description de quelques techniques pour l'élaboration et la caractérisation des couches minces, et d'autre part, aux rappels des notions essentielles sur les méthodes utilisées en simulation numérique classique ainsi qu'une présentation du potentiel EAM (Embedded Atom Method).

La troisième partie est axée sur l'étude de la structure et de la morphologie de $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ déposés sur une couche de Cu(111). Avec la méthode Monte Carlo, nous avons étudié les phénomènes de relaxation, les structures cristallines de $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$, déposés sur Cu(111) et la nucléation pendant la déposition. Par la Dynamique Moléculaire, nous avons stimulé les dépositions de $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ sur un substrat de Cu(111) et les phénomènes qui en découlent comme les structures cristallines des couches déposées, les modes de croissance de ces couches et les phénomènes de ségrégation.

Les résultats ont montré l'importance des paramètres des mailles dans la détermination des structures et orientations des couches de fer ou nickel déposées sur le substrat de cuivre. Les atomes déposés adoptent d'abord auprès du substrat les structures qui offrent un bon accord entre les paramètres de mailles avec celui du substrat. Lorsqu'ils se trouvent dans les couches externes, ils adoptent les structures qui minimisent leurs énergies. Comme chaque élément en présence a son propre paramètre de maille, les concentrations respectives du fer et du nickel jouent un rôle prépondérant dans la détermination des structures des couches.

Les paramètres de déposition (fréquence de déposition, angle d'incidence, énergie d'incidence, température du substrat) entrent surtout dans les modes de croissance des couches. Les mobiles des atomes qui sont liés à ces paramètres déterminent les modes de croissance, l'augmentation des mobiles fait tendre la croissance vers un mode couche par couche.

Mots-clés : Simulation Monte Carlo, Dynamique Moléculaire, Couche mince, Croissances cristallines, Structures cristallines, potentiel, EAM, Cu, Ni, Fe.

**Codirecteurs de thèse : Pr. RAKOTOMAHEVITRA Andrianelison
Pr. LAHATRA RAZAFINDRAMISA Fils**

RANDRIANASOLOHARISOA Dimbimalala

Laboratoire de Physique de la Matière et du Rayonnement

Titre : « Etude de la croissance et de la structure de $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ déposé sur un substrat Cu(111) »

This work is based on the use of the Monte Carlo method and the Molecular Dynamics Simulations for the study of the growth and the crystalline structure of $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) on a substrate of Cu(111). Some parameters effects like the frequency of deposition, the angle of incidence and the energy of the adatoms, as well as the temperature of the substrate were investigated.

The Monte Carlo results showed that these parameters played a significant role in the determination of the structures and orientations of the iron or nickel layers deposited on the copper substrate. The inner adlayers adopt the structures which offer a good agreement between their cell parameters with that of the substrate. For the outer adlayers, they adopt the structures which minimize their energies.

In the present article, this EAM potential have been used in MD to simulate the growth process of $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) films deposited on copper (111). The substrate consists of five Cu layers with 400 atoms per layer. The top free layers were active and the bottom two fixed to maintain the free surface orientation. Periodic boundary conditions were used parallel to the surface. The substrate atoms were sampled to follow a Maxwell velocity distribution corresponding to constant temperature. The equations of motion were integrated using a half-step leap-frog scheme. The local temperature was obtained using the equipartition theorem of statistical mechanic. Before starting the deposition process, the copper atoms were thermalized then the adatoms (Fe, Ni) were randomly deposited, one at a time, with a given kinetic energy. The deposition rate is proportional to the desired concentration. Molecular Dynamics Simulations showed that the alloy films grow epitaxially in the fcc phase for 0.25, 0.50, 0.75 concentration and pure iron or nickel on copper surface. In the case of $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ /Cu(111) small lattice contractions have been found for the two first adlayers, 1% and 1.7% respectively. A few percent 0.25% of iron undergoes to the copper substrate. Good layer by layer growth are observed for each alloy concentrations in agreement with experiments. The increase in mobilities makes tighten the growth towards a mod layer by layer.

One notes that the interactions energies between the atoms played also a significant role in the determinations of the structures and the modes of growth.

Key-words : Monte Carlo simulation, Molecular Dynamics, Thin film, Crystalline growth, Crystalline structures, EAM potential, Cu, Ni, Fe.

**Codirecteurs de thèse : Pr. RAKOTOMAHEVITRA Andrianelison
Pr. LAHATRA RAZAFINDRAMISA Fils**