



**HAL**  
open science

# Nanostructuration d'objets métalliques sur surfaces à défauts

Fabien Picaud

► **To cite this version:**

Fabien Picaud. Nanostructuration d'objets métalliques sur surfaces à défauts. Modélisation et simulation. Université de Franche-Comté, 2001. Français. NNT : . tel-00002670

**HAL Id: tel-00002670**

**<https://theses.hal.science/tel-00002670>**

Submitted on 2 Apr 2003

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Nanostructuration d'objets métalliques sur surfaces à défauts

Fabien Picaud

2 avril 2003



# Table des matières

<b>I</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>7</b>
<b>II</b>	<b>La théorie de la diffusion</b>	<b>13</b>
<b>1</b>	<b>Le mouvement brownien</b>	<b>14</b>
1.1	Introduction . . . . .	14
1.1.1	L'équation de Langevin à 1D . . . . .	15
1.1.2	Théorème de fluctuation-dissipation . . . . .	16
1.2	Théorie du mouvement brownien pour une particule libre (3D) . . . . .	17
1.2.1	Distribution de probabilité des vitesses: $W(\mathbf{v}, t; \mathbf{v}_0)$ . . . . .	18
1.2.2	Distribution de probabilité des positions: $W(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0)$ . . . . .	21
1.3	Elaboration des équations d'évolution des fonctions de distribution: équations de Fokker-Planck et de Schmoluchowski . . . . .	22
1.3.1	Equation de Fokker-Planck dans l'espace des vitesses . . . . .	23
1.3.2	Généralisation de l'équation de Fokker-Planck . . . . .	24
1.3.3	L'équation de Schmoluchowski . . . . .	26
1.4	Probabilité de saut d'une particule dans une vallée de potentiel (1D) . . . . .	29
1.4.1	1 <sup>er</sup> cas: $\Delta t \gg \eta^{-1}$ (ou cas d'une friction forte). . . . .	30
1.4.2	2 <sup>ème</sup> cas: $\Delta t \simeq \eta^{-1}$ . . . . .	31
1.4.3	Méthodes diverses plus élaborées . . . . .	35
<b>2</b>	<b>Influence des effets mémoires dans le calcul de la probabilité de saut</b>	<b>38</b>
2.1	Introduction . . . . .	38
2.2	Description à l'aide d'un Hamiltonien. . . . .	39
2.3	Détermination du taux de fuite pour des processus non-markoviens . . . . .	40
2.3.1	Analyse en modes normaux et fréquence réactive . . . . .	40
2.3.2	Calcul du taux de fuite . . . . .	44
2.3.3	Interprétation de l'expression du taux de fuite dans le cas d'une friction mémoire: la théorie du rebroussement . . . . .	45
2.3.4	Diffusion quantique . . . . .	51
2.3.5	Rôle des sauts multiples dans la diffusion de surface . . . . .	52
2.3.6	Rôle des défauts de surface et de la diffusion collective . . . . .	56

2.4	Conclusion . . . . .	58
<b>III Modèles Numériques</b>		<b>61</b>
<b>1</b>	<b>Historique des simulations numériques de croissance</b>	<b>62</b>
1.1	Introduction . . . . .	62
1.2	Les simulations numériques de croissance . . . . .	62
1.2.1	Le modèle DLA : Diffusion Limited Aggregation . . . . .	62
1.2.2	Modèle de Vicsek pour la réorganisation des îlots . . . . .	64
1.2.3	Modèle de Nagatani pour augmenter le nombre d'îlots . . . . .	65
1.2.4	Modèle DDA (Deposition, Diffusion, Aggregation) pour la diffusion de clusters. . . . .	67
1.2.5	Les modèles de type KMC : Kinetic Monte Carlo . . . . .	70
<b>2</b>	<b>Notre modèle KMC</b>	<b>72</b>
2.1	Le dépôt . . . . .	72
2.2	Diffusion et agrégation . . . . .	73
2.3	Algorithme . . . . .	78
2.4	Discussion : Monte Carlo $\longleftrightarrow$ Dynamique Moléculaire . . . . .	80
<b>3</b>	<b>Les potentiels d'interaction</b>	<b>83</b>
3.1	Introduction . . . . .	83
3.2	Interactions pour des espèces bien séparées : gaz rares ou molécules adsorbés sur un métal . . . . .	84
3.2.1	Systèmes Xe/Cu(110) et Xe/Pt(111) . . . . .	86
3.2.2	Système N <sub>2</sub> /Cu(110)/Cu(110)-(2 × 1)O . . . . .	87
3.3	Systèmes fortement liés : interaction métal-métal . . . . .	87
3.3.1	Forme du potentiel . . . . .	87
3.3.2	Systèmes hétéroatomiques . . . . .	91
3.3.3	Estimation des barrières de potentiel et discussion . . . . .	92
<b>IV Applications : fabrication de nanostructures filiformes par auto-organisation</b>		<b>95</b>
<b>1</b>	<b>Croissance de gaz rares sur des surfaces métalliques</b>	<b>99</b>
1.1	Influence de l'anisotropie de surface : étude du système Xe/Cu(110). Construction d'un commutateur de nanofils . . . . .	100
1.1.1	Géométrie d'équilibre et caractérisation des potentiels d'interaction . . . . .	100
1.1.2	Construction du commutateur de nanofils . . . . .	102
1.1.3	Basses températures . . . . .	103
1.1.4	Hautes températures . . . . .	104

1.1.5	Conclusion . . . . .	104
1.2	Article: Effet de l'anisotropie de diffusion sur la croissance et la nucléation du Xe adsorbé sur la surface de Cu(110) . . . . .	105
1.3	Etude d'une surface isotrope: adsorption du Xe sur la surface de Pt(111) . . . . .	106
1.3.1	Présentation de la surface et de la géométrie d'équilibre . .	106
1.3.2	Conditions cinétiques de formation d'un nanofil de Xe sur une surface isotrope de Pt(111) . . . . .	106
1.3.3	Conclusion . . . . .	107
1.4	Article: Effet de la géométrie et de l'orientation des défauts sur la croissance d'adsorbats . . . . .	108
<b>2</b>	<b>Etude du confinement des atomes: formation de nanofils métalliques parfaits</b>	<b>110</b>
2.1	Croissance d'atomes d'argent sur une surface isotrope de Pt(111). . . . .	111
2.1.1	Energie potentielle d'interaction Métal-Métal et optimisation des interactions Ag/Pt(111) . . . . .	111
2.1.2	Croissance des adatoms d'Ag: étude par simulations KMC	112
2.2	Obtention de nanofils parfaits en bordure de défauts . . . . .	116
2.2.1	La faisabilité . . . . .	116
2.2.2	La surface vicinale de Pt(997) . . . . .	116
2.2.3	Le contrôle des fils en fonction de la température . . . . .	117
2.2.4	Contrôle des formes en fonction du confinement . . . . .	119
2.3	Article: Effets de confinement: interprétation de la formation de nanofils d'Ag sur le Pt(997) . . . . .	120
2.4	Confinement intermédiaire: formation d'un réseau périodique de nanostructures en bordure de défaut . . . . .	121
2.4.1	Conclusion . . . . .	125

	126	
2.6	Contrôle des formes en fonction du taux de recouvrement $\theta$ . . . .	126
2.7	Article : Influence des défauts sur les propriétés d'adsorption et de croissance . . . . .	128
<b>V</b>	<b>Les perspectives</b>	<b>129</b>
0.8	Vers les alliages métalliques . . . . .	131
0.8.1	Résultats expérimentaux pour Ag/Co . . . . .	131
0.8.2	Résultats théoriques . . . . .	133
0.9	Article : Croissance de fils de composition modulée d'Ag/Co sur du Pt(997) . . . . .	138
0.10	Conséquence du contrôle du confinement symétrique : perturbation de l'ordre d'une monocouche moléculaire . . . .	139
0.11	Article : Arrangement des molécules de N <sub>2</sub> sur la phase zébrée de Cu(110)/Cu(110)-(2 × 1)O . . . . .	141
<b>VI</b>	<b>Conclusion générale</b>	<b>143</b>

**Première partie**  
**Introduction générale**

Ce travail de thèse concerne la croissance auto-organisée d'atomes sur des surfaces à défauts. Il constitue une suite logique à l'ensemble des travaux effectués au sein du laboratoire de Physique Moléculaire. Il s'appuie notamment sur l'étude théorique des structures d'équilibre d'espèces adsorbées obtenues sur la base de potentiels d'interaction semi-empiriques. Il témoigne également de la volonté constante affichée au laboratoire de confronter autant que possible les résultats de calculs à l'expérience. Pour cette thèse, nous nous sommes largement appuyés sur les travaux de diffusion d'atomes d'hélium thermiques (HAS) et de microscopie à effet tunnel (STM) des équipes du Professeur K. Kern à L'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse) et du Professeur P. Zeppenfeld à l'Université de Linz (Autriche). L'originalité de ma thèse provient de la prise en compte des processus hors-équilibre intrinsèques à la croissance atomique. De plus, la considération d'adsorbats métalliques a constitué un apport nouveau pour nous puisque, jusqu'alors, nous ne nous intéressions qu'à des espèces physisorbées. C'est pour cette raison que nous avons initié deux collaborations, l'une avec P. Jensen (DPM Lyon), et l'autre avec M. C. Desjonquères (CEA, Saclay) et D. Spanjaard (LPS, Orsay).

Le but essentiel de cette thèse est surtout d'identifier et de comprendre les conditions de formation d'objets de dimension réduite tels que les nanofils d'atomes. En effet, depuis quelques années, on assiste à un engouement croissant pour les nanotechnologies [1, 2] qui vise à repousser les limites de l'infiniment petit dans le but de fabriquer des objets ultimes tels que les points quantiques [3], les fils atomiques [4] ou encore les super-réseaux [5] constitués de différentes couches monocristallines. L'intérêt de fabriquer des systèmes de dimension réduite comme les fils atomiques est considérable. Citons, par exemple, les besoins sans cesse croissants en matériaux nouveaux de l'industrie des technologies de l'information pour le stockage magnétique des données. Cette course à la miniaturisation ouvre également une voie intéressante à l'optoélectronique [1, 6] où, par exemple, l'équipe de W. Ertmer tente de réaliser des interféromètres atomiques très compacts [7]. Un intérêt plus fondamental consiste également à étudier la condensation de Bose-Einstein [8] sur des systèmes à une dimension. Cette voie suivie à Hanovre dans le groupe de W. Ertmer, a pour but de guider les atomes froids dans des modes lasers creux [9]. Les problèmes physiques posés par ces objets de dimension réduite ne sont pas nouveaux, comme on peut s'en rendre compte en consultant les publications visionnaires de L. Néel [10] pour le magnétisme ou celles de R. P. Feynman qui a été un des premiers à *oser penser petit* [11]. Cependant, l'étude des films minces, et *a fortiori* des fils atomiques a été longtemps freinée par des limitations expérimentales. Les progrès des méthodes de dépôt sous ultra-vide, l'extension aux métaux de méthodes comme l'épitaxie par jets moléculaires (MBE), et l'amélioration des techniques de détection ont permis une amélioration de la qualité des films dans les années 1990 et la formation de nanofils et points quantiques encore plus récemment.

Néanmoins, la fabrication de ces nano-objets reste encore un challenge diffi-

cile puisqu'il faut obligatoirement aboutir à des systèmes de parfaite régularité afin de pouvoir exploiter correctement les propriétés physiques liées à la réduction de la dimension. Cette contrainte demande donc des travaux de recherches intensifs pour arriver à contrôler, à l'échelle du nanomètre, les mouvements et les arrangements des atomes et converger ainsi vers l'objet souhaité. Différentes techniques existent. La technique la plus traditionnelle est la nanolithographie. Cette méthode a donné des résultats encourageants [12] pour le gravage de puits quantiques bidimensionnels mais présente encore beaucoup d'inconvénients. Sa complexité, sa résolution limitée et les multiples défauts créés par les bombardements successifs ne permettent pas l'obtention de fils atomiques. Les techniques de manipulation d'atomes par la pointe d'un STM ont été aussi exploitées. Des structures atomiques originales ont ainsi été assemblées soit par déplacement direct de l'adatom [13] soit par décomposition d'une entité chimique à l'aide de la pointe [14]. L'inconvénient principal d'une telle méthode est qu'elle ne permet la croissance que d'un seul objet à la fois sur la surface et elle est, par conséquent, très couteuse en temps. Une autre technique prometteuse consiste à tirer avantage des contraintes pouvant survenir lors des processus d'adsorption. Celles-ci ont été mises à profit, par exemple, pour faire croître des plots atomiques de fer sur une couche de cuivre contrainte par dépôt sur du platine [5]. La distribution des plots ainsi obtenus est très régulière et leur taille est alors très bien définie.

Dans cette thèse, nous avons considéré la MBE appliquée aux surfaces à défaut. Cette technique a permis d'obtenir une quantité considérable de structures atomiques diverses allant de fils monoatomiques aux îlots compacts de tailles variées. Elle utilise les propriétés statistiques qui gouvernent les processus à l'origine de la croissance atomique : le dépôt, la diffusion, et l'agrégation (figure 1). Ces processus étant aléatoires, l'inconvénient principal d'une telle méthode est l'élargissement important de la distribution des tailles d'objets formés. En ayant accès à une connaissance précise des processus impliqués et en choisissant la géométrie du moule que constitue le substrat (géométrie et défauts de la surface) pour les adsorbats, nous avons tenté dans ce travail de déterminer les conditions permettant de réduire cet élargissement statistique. Nous avons donc mis au point un programme de cinétique de croissance de type KMC (Kinetic Monte Carlo) le moins paramétré possible et basé sur une description réelle des processus à l'échelle atomique. Cette modélisation est fondamentale pour différentes raisons. D'une part, elle permet de confirmer ou d'infirmer les expériences effectuées par MBE. D'autre part, elle permet d'analyser les phénomènes microscopiques responsables de l'organisation des atomes en surface. Enfin, elle possède un caractère prédictif indispensable à toute expérimentation répétitive d'envergure pour la fabrication des nanostructures souhaitées.

Dans la première partie du mémoire, nous avons essayé de comprendre les lois qui gouvernent la diffusion, véritable moteur de la croissance, en passant en revue les différentes théories de la diffusion. Ce travail bibliographique vise à éclairer le lecteur sur le choix des expressions retenues pour le coefficient de diffusion

dans les applications numériques. Il n'est nullement exhaustif et peut être survolé par le lecteur non spécialiste des processus stochastiques. Nous décrivons d'abord l'approche continue du phénomène de diffusion en surface à l'aide de la théorie de Langevin. En introduisant un coefficient de friction traduisant les collisions que subit l'adatome en mouvement avec ceux de la surface, nous donnons les équations de diffusion décrites par l'adatome dans deux cas limites des forte et faible frictions afin de déduire, dans ces deux cas précis, l'expression du coefficient de diffusion. Puis, nous abordons la diffusion d'un point de vue microscopique en résolvant les équations du mouvement qui couplent les déplacements de l'adatome sur la surface et les vibrations des atomes de surface formant le bain extérieur. Ce développement nous permet de donner une signification microscopique du coefficient de friction ne faisant intervenir que les fréquences de vibration des particules en interaction (figure 2).

L'algorithme du programme de Monte Carlo Cinétique présenté dans la deuxième partie de ce mémoire a été construit et amélioré durant mes trois années de recherche passées au laboratoire. Il a été construit sur la base de travaux antérieurs et en collaboration avec P. Jensen. Le programme mis en oeuvre présente deux innovations importantes par rapport à ceux existant habituellement dans cette communauté scientifique. La première consiste à prendre en compte tous les processus microscopiques cinétiques susceptibles d'intervenir sur la surface (dépôt, diffusion, agrégation) et à quantifier leur influence à partir des potentiels d'interaction. La seconde concerne l'introduction des défauts de surface qui dissymétrisent la diffusion et augmentent la complexité du problème. Afin d'avoir une approche la plus rigoureuse possible, nous calculons la barrière de potentiel attachée à tous les processus cinétiques de surface dans une étude préliminaire. C'est pourquoi nous développons un chapitre qui a trait à la description des potentiels pour lesquels nous avons bénéficié des nombreux conseils de M. C. Desjonquères et D. Spanjaard.

Après la description des méthodes utilisées pour interpréter les phénomènes expérimentaux de croissance, la dernière partie de cette thèse est exclusivement consacrée aux applications. La première application montre la possibilité de créer et d'orienter un fil d'atomes de gaz rare (Xe) sur une surface anisotrope de Cu(110) présentant deux marches perpendiculaires. Selon les conditions de température de l'expérience, deux régimes sont atteints : un régime dit *cinétique* lorsque l'agitation thermique est faible et gèle ainsi la position des adatoms dans un état métastable et un régime dit *thermodynamique* dans le cas contraire où les adatoms peuvent avoir librement accès à leur position d'équilibre. Il faut noter que le régime thermodynamique est prévisible par des calculs analytiques d'optimisation de l'énergie potentielle puisqu'il correspond à un état d'équilibre. Son établissement dépend des conditions cinétiques de l'expérience et il ne peut être atteint que dans le cas où aucune restriction n'apparaît. L'importance de la simulation KMC prend donc ici toute sa signification.

Les applications suivantes concernent l'adsorption sur la surface vicinale de

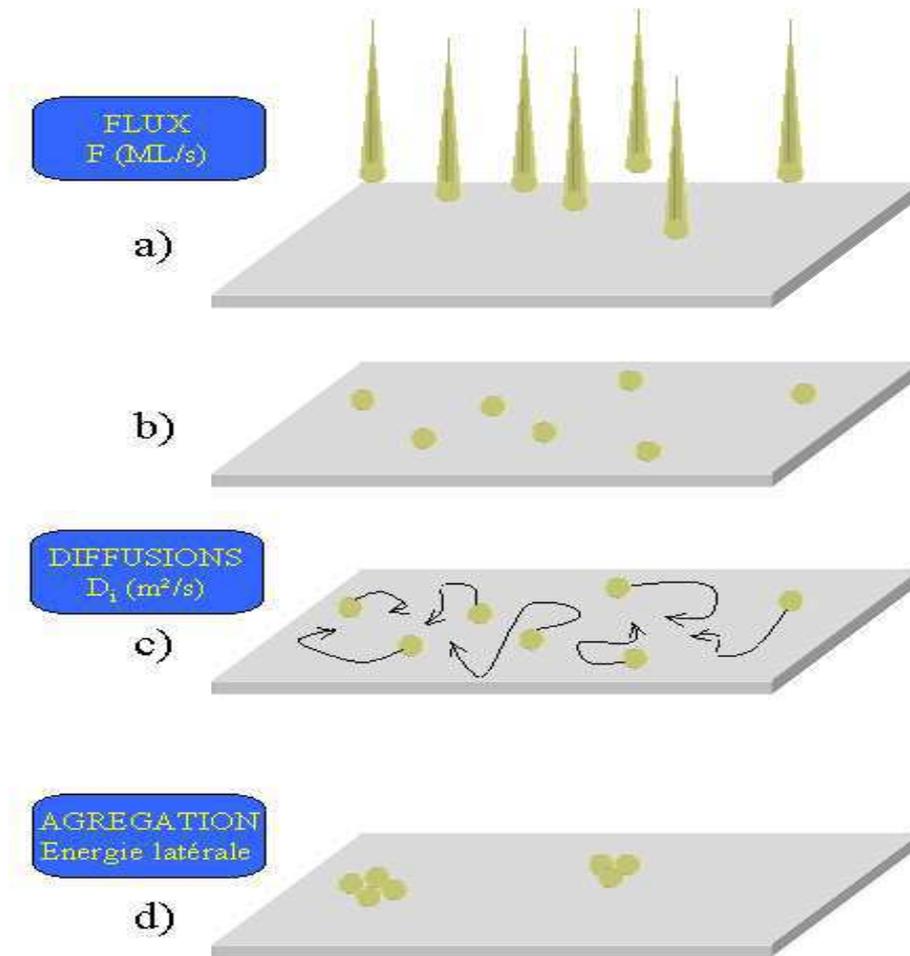


FIG. 1: La croissance atomique se déroule en plusieurs phases gouvernées par des processus hors équilibre.

- a) Les atomes sont déposés sur la surface avec un certain flux.
- b) Si le système se trouve dans un état d'équilibre, il est figé et la formation d'agrégats ne peut pas avoir lieu.
- c) Sous l'effet de l'agitation thermique, ils se déplacent sur la surface de façon aléatoire.
- d) En diffusant les adatoms entrent en collision et si leurs énergies d'interaction mutuelle est suffisante, forment des agrégats stables sur la surface.

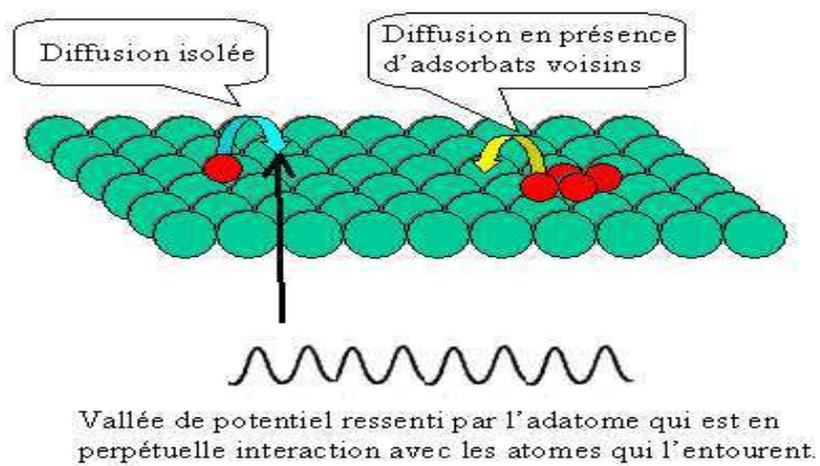


FIG. 2: Diffusion d'un atome adsorbé sur une surface. Les interactions entre l'atome qui diffuse et les atomes du substrat et/ou les atomes voisins adsorbés couplent leurs mouvements et modifient par conséquent les coefficients de diffusion.

Pt(997) qui présente une succession régulière et rapprochée de marches entraînant ainsi le confinement des adatoms. Nous étudions à la fois les propriétés thermodynamiques et cinétiques de l'adsorption du xénon sur cette surface particulière avant de passer aux systèmes métalliques. Nous cherchons à caractériser l'apparition de nanostructures ordonnées (fils ou îlots) en fonction du degré de confinement, de la température et du flux de dépôt. Nous verrons qu'il est ainsi possible d'aboutir à la création d'un réseau de nanofils parfaits en bordure des marches lorsque le confinement est fort, ou d'îlots répétés périodiquement le long de chacune des marches pour les confinements intermédiaires. Cette dernière partie fait l'objet d'explications détaillées car elle montre la puissance de notre programme mais également ses limites.

Nous terminons enfin par l'étude thermodynamique de deux autres systèmes perturbés par le confinement qui ouvre la voie à des travaux futurs. Le premier concerne la coadsorption de deux espèces métalliques sur la surface de Pt(997). Nous montrons que la formation d'un alliage formé d'atomes d'argent et de cobalt est uniquement gouvernée par le sens d'arrivée sur la surface de ces deux espèces. L'intérêt d'une telle étude réside dans l'obtention de nouveaux alliages présentant des magnéto-résistances géantes. Le second système étudié est un adsorbat moléculaire. Il a pour but de montrer comment le confinement influence l'ordre orientationnel des admolécules. Nous avons également envisagé la phase zébrée du cuivre (110) reconstruit ( $2 \times 1$ ) par l'oxygène, pour faire varier le confinement en fonction de la largeur des domaines. Ces derniers travaux nécessiteront des approfondissements importants car la cinétique peut modifier les conclusions données dans la limite thermodynamique.



**Deuxième partie**

**La théorie de la diffusion**

# Chapitre 1

## Le mouvement brownien

### 1.1 Introduction

En observant au microscope le mouvement d'une particule colloïdale dans un liquide, le botaniste Brown a découvert en 1827 que cette particule était animée d'un déplacement aléatoire et complexe. Pourtant, ce n'est qu'au début du 20<sup>ème</sup> siècle que des physiciens interprètent ce phénomène comme provenant d'une multitude de collisions entre le colloïde et les particules du liquide. Ces collisions répétées donnent à la trajectoire du colloïde ce caractère complètement aléatoire. Ce phénomène, plus communément appelé diffusion, est essentiellement guidé par les gradients de concentration qui règnent au sein du liquide. Il vise à rétablir l'équilibre dans le liquide en uniformisant les concentrations. Depuis, cette idée a fait son chemin et la diffusion d'un atome dans un potentiel externe a dépassé le cadre de la botanique pour intégrer quasiment tous les domaines de la physique. D'un point de vue phénoménologique, les lois de type Fick traduisent le coefficient de diffusion  $D$  comme étant le coefficient de proportionnalité entre la variation au cours du temps de la quantité d'intérêt  $n$  et le gradient qui lui est attaché,  $n$  pouvant être une densité de charges, un nombre de particules... D'un point de vue microscopique, l'analyse de la diffusion et, en particulier, l'évaluation de  $D$  est rendue complexe compte-tenu du caractère aléatoire du mouvement. La physique des surfaces n'échappe pas à cette thématique car la diffusion des adatoms sur une surface constitue le moteur de la croissance de films minces ordonnés ou non. La détermination du coefficient de diffusion peut s'opérer de deux façons différentes : soit par un traitement numérique complet des équations du mouvement par dynamique moléculaire, soit par un traitement analytique des équations de Fokker-Planck décrivant le mouvement brownien d'une particule plongée dans un champ externe. Dans cette dernière approche, le milieu extérieur intervient à travers une force de friction traduisant l'amortissement du mouvement de la particule par échanges d'énergie vibrationnelle avec le bain de phonons de la surface.

Ce premier chapitre est principalement destiné à étudier les multiples analyses faites du mouvement de diffusion d'une particule sur une surface. Pourtant dès lors que l'on regarde plus précisément la bibliographie sur ce sujet, on s'aperçoit que les travaux actuels s'appuient essentiellement sur les théories de Kramers datant de 1940! Dans ce contexte, le lecteur comprendra que ce chapitre n'est en aucun cas novateur mais qu'il permettra (nous l'espérons) d'avoir une vision globale des différentes approches de la diffusion en passant en revue une bibliographie la plus large possible mais probablement non exhaustive compte-tenu de l'ampleur de l'intérêt du sujet au cours de ces dernières décennies. Nous rappellerons dans une première partie les résultats obtenus par la théorie de Langevin sur le mouvement brownien transposé au cas d'un adatome diffusant sur une surface. Puis, nous montrerons que la détermination de la fonction de distribution des particules diffusantes ainsi que l'équation de diffusion à laquelle elle répond permet d'aboutir simplement à l'expression de la probabilité de fuite d'une particule piégée dans un puits de potentiel, probabilité qui nous servira dans la mise en oeuvre du programme de cinétique de croissance.

### 1.1.1 L'équation de Langevin à 1D

Le substrat sur lequel se trouve l'adatome influence le mouvement de celui-ci de manière complexe. Mais si nous connaissons la force totale microscopique agissant sur l'adatome, les équations de Newton peuvent alors être résolues et le mouvement exact de l'adatome décrit. Cependant, une approche phénoménologique assez différente permet de résoudre en partie ce problème en faisant intervenir des quantités caractérisant la dissipation et les fluctuations de l'énergie. Ces quantités prennent en compte le fait que la particule adsorbée peut gagner ou perdre de l'énergie par interaction avec le substrat. Le problème, décrit sous cet angle, devient identique au cas du mouvement brownien d'une particule dont le mouvement aléatoire est rendu possible par des collisions répétées avec d'autres atomes.

Considérons une particule de masse  $m$  et d'impulsion  $p$  adsorbée sur une surface homogène constituée de particules plus légères avec lesquelles elle subit sans cesse des collisions lorsqu'elle se déplace. Le mouvement de la particule est rendu complètement aléatoire par ces collisions et son équation du mouvement doit en tenir compte. L'équation du mouvement phénoménologique est alors similaire à celle introduite par Langevin (1.1) qui, à l'époque, était relative au mouvement chaotique d'une particule dans un fluide. Cette équation s'écrit pour une particule d'impulsion  $p(t)$  effectuant un mouvement à une seule dimension comme :

$$\dot{p}(t) = -\eta p(t) + F(t) \quad (1.1)$$

$\dot{p}$  caractérise la dérivée par rapport au temps de l'impulsion  $p$  de la particule et la force totale agissant sur la particule est séparée en deux parties distinctes. La partie  $-\eta p(t)$  correspond aux forces de frottement responsables de l'amortissement

de l'impulsion avec un coefficient de friction  $\eta$  lorsque la particule est en mouvement. Dans cette approche, le coefficient de friction ne dépend pas du temps. Autrement dit, les effets mémoires introduits dans la succession des collisions ne sont pas considérés et le mouvement est markovien. Nous verrons plus loin comment tenir compte de ces effets mémoires. La deuxième partie  $F(t)$  appelée force de Langevin est une force extérieure aléatoire et fluctuante, dont nous ne connaissons que les propriétés statistiques et qui prend en compte les collisions avec les atomes de la surface lorsque la particule  $m$  est au repos. La force  $F(t)$  possède ainsi les propriétés suivantes. Sa valeur moyenne est nulle et sa fonction de corrélation temporelle est de la forme :

$$\overline{F(t)F(t')} \simeq 2D_p\delta(t-t') \quad (1.2)$$

où  $\delta$  est la fonction de Dirac. L'apparition de la fonction  $\delta$  se comprend en étudiant les temps caractéristiques du problème. Le temps de corrélation de  $F(t)$  est de l'ordre du temps moyen entre deux collisions  $\tau_c$ . Ce temps est infiniment plus petit que le temps d'amortissement dynamique de la particule  $m$  (égal à  $\eta^{-1}$ ) car il faut, par hypothèse, un grand nombre de collisions pour changer la valeur de l'impulsion de la particule plus massive que les particules de la surface. Puisque  $\tau_c \ll \eta^{-1}$ , nous pouvons approximer la fonction de corrélation de la force à un Dirac. Il nous reste maintenant à expliciter  $D_p$ .

### 1.1.2 Théorème de fluctuation-dissipation

Pour pouvoir caractériser la signification physique de  $D_p$  il faut en principe résoudre de manière exacte l'équation (1.1). La solution générale de cette équation a pour forme :

$$p(t) = p(t_0) e^{-\eta(t-t_0)} + \int_{t_0}^t F(t') e^{-\eta(t-t')} dt' \quad (1.3)$$

Plutôt qu'une résolution exacte, nous pouvons dans un premier temps, à partir de (1.3), calculer la valeur moyenne et la variance attachées à l'impulsion. D'après les propriétés de  $F(t)$  il vient :

$$\begin{aligned} \overline{p(t)} &= p(t_0) e^{-\eta(t-t_0)} \\ \sigma_p^2(t) &= \overline{[p(t) - \overline{p(t)}]^2} = \frac{D_p}{\eta} (1 - e^{-2\eta(t-t_0)}) \end{aligned} \quad (1.4)$$

L'étude des limites aux temps courts et longs permet d'interpréter la signification de  $D_p$ . En effet aux temps courts ( $t - t_0 \ll \eta^{-1}$ ),  $\sigma_p^2(t)$  se comporte comme  $2D_p(t - t_0)$ . Ainsi,  $D_p$  caractérise le coefficient de diffusion pour l'impulsion et traduit les fluctuations de la force de Langevin agissant sur l'impulsion. Aux temps plus longs ( $t - t_0 \gg \eta^{-1}$ ),  $\overline{p(t)}$  tend vers 0 et  $\sigma_p^2(t)$  vers  $\frac{D_p}{\eta}$ . Or si la surface

est en équilibre thermodynamique,  $\overline{p(t)^2}$  doit également tendre vers  $mk_B T$ . Nous aboutissons alors directement aux célèbres relations d'Einstein :

$$D_p = mk_B T \eta \quad (1.5)$$

ou

$$D_r = \frac{k_B T}{m \eta} \quad (1.6)$$

Ces relations permettent donc de relier le coefficient de diffusion de la particule soumise à des forces fluctuantes au coefficient de friction  $\eta$  caractérisant les effets dissipatifs agissant sur la particule. Le second théorème de fluctuation-dissipation qui relie la fonction de corrélation d'une force aléatoire au coefficient de friction à la limite markovienne découle directement des relations d'Einstein et s'écrit :

$$\overline{F(t)F(t')} = 2mk_B T \eta \delta(t - t') \quad (1.7)$$

De façon générale puisque ce formalisme n'est pas applicable au seul domaine de la physique des surfaces, tout système qui subit des effets dissipatifs tels que la friction, ressentira également des effets de fluctuations car ces deux effets sont liés. Nous avons résolu ici l'équation de Langevin en évaluant les valeurs moyennes temporelles de l'impulsion. Or, il paraît plus utile, afin d'avoir accès aux valeurs prises par les grandeurs physiques à chaque instant, d'étudier non pas les valeurs moyennes de ces grandeurs mais plutôt leurs distributions de probabilité qui tiendront compte de toutes les propriétés statistiques de la force fluctuante  $F(t)$ . C'est ce que nous proposons de faire dans la partie suivante qui apparaît comme une généralisation de la résolution de l'équation de Langevin.

## 1.2 Théorie du mouvement brownien pour une particule libre (3D)

Dans cette partie, nous cherchons à résoudre l'équation de Langevin en évitant un raisonnement intuitif correct, mais qui ne permet que la détermination de valeurs moyennes. Pour cela, il faut déterminer la fonction de distribution dans l'espace des phases qui décrit le comportement de l'adatomé soumis à une diffusion collisionnelle. Le but ultime est d'aboutir à une équation de diffusion pour cette fonction de distribution caractérisant le mouvement de la particule sur une surface.

Le nombre de collisions subi par la particule au cours de son mouvement est astronomique si bien qu'il n'est pas possible de suivre en théorie l'évolution en temps réel de la trajectoire de la particule. Néanmoins, l'équation de départ décrivant le phénomène de diffusion de surface n'a aucune raison de changer et reste l'équation de Langevin (1.1). Pour la traiter, une astuce consiste à voir que les grandeurs qui interviennent dans cette équation possèdent en fait des

échelles de variations en temps complètement différentes. Nous réécrivons à présent l'équation de Langevin dans l'espace des vitesses à 3 dimensions et non plus des impulsions pour une analogie directe avec les travaux de Chandrasekhar [15].

$$\dot{\mathbf{v}}(t) = -\eta\mathbf{v}(t) + \mathbf{A}(t) \quad (1.8)$$

Les propriétés de l'accélération de Langevin,  $\mathbf{A}(t)$  ont déjà été énoncées (ce sont les mêmes que celles de  $\mathbf{F}(t)$  à un facteur  $m$  près) ainsi que la signification de tous les termes intervenant dans l'équation. Le point essentiel pour la suite de ce chapitre et sur lequel nous allons baser toute la résolution du problème, est l'existence d'un intervalle de temps  $\Delta t$  ( $\tau_c \leq \Delta t \ll \eta^{-1}$ ) pendant lequel les fluctuations de la vitesse (ou de toute autre grandeur physique dont le temps de fluctuations est du même ordre que celui de la vitesse, c'est-à-dire de l'ordre de  $\eta^{-1}$ ) sont négligeables par rapport à celles que peut subir l'accélération aléatoire  $\mathbf{A}(t)$  (de l'ordre du temps entre deux collisions  $\tau_c$ ). Sur cet intervalle de temps, il ne peut donc exister aucune corrélation pour la force aléatoire ( $(\mathbf{A}(t)\mathbf{A}(t + \Delta t)) = \mathbf{0}$ ). La résolution de l'équation différentielle (1.8) qui contient un terme aléatoire doit nous permettre d'avoir accès à chaque instant aux valeurs de la position et de la vitesse de la particule qui diffuse. Il est donc préférable de déterminer une distribution de probabilité attachée à chacune des dimensions de l'espace des phases nous permettant de calculer *a posteriori*, la probabilité de trouver une valeur donnée de ces grandeurs à l'instant  $t$  sachant que sa valeur initiale est donnée à l'instant  $t = 0$ .

### 1.2.1 Distribution de probabilité des vitesses : $W(\mathbf{v}, t; \mathbf{v}_0)$

Pour déterminer cette distribution, il faut connaître les limites de celle-ci aux temps initial et final. Or, puisque que pour  $t = 0$ , la vitesse doit tendre vers une certaine valeur notée  $\mathbf{v}_0$ , alors la distribution de probabilité de la vitesse  $W(\mathbf{v}, t; \mathbf{v}_0)$  doit nécessairement répondre à la propriété suivante :

$$W(\mathbf{v}, t; \mathbf{v}_0) \xrightarrow{t \rightarrow 0} \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0) \quad (1.9)$$

De plus, la particule n'ayant que la mémoire de son passé immédiat (limite markovienne), aux temps longs, la distribution de probabilité de la particule doit tendre vers la distribution de probabilité de Boltzman à la température  $T$  de la surface indépendamment des conditions initiales  $\mathbf{v}_0$  :

$$W(\mathbf{v}, t; \mathbf{v}_0) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left( - \frac{m|\mathbf{v}|^2}{2k_B T} \right) \quad (1.10)$$

La solution générale de l'équation de Langevin pour les vitesses est la même que (1.3). Nous pouvons néanmoins la réécrire sous une forme plus adaptée pour les approximations à suivre. En effet, en écrivant (1.3) sous la forme :

$$\mathbf{v}(t) - \mathbf{v}_0 \exp(-\eta t) = \exp(-\eta t) \int_0^t \mathbf{A}(t') \exp(\eta t') dt' \quad (1.11)$$

nous constatons que les propriétés statistiques de  $\mathbf{v}(t) - \mathbf{v}_0 \exp(-\eta t)$  doivent être les mêmes que celles de  $\exp(-\eta t) \int_0^t \mathbf{A}(t') \exp(\eta t') dt'$ . En particulier, la limite pour des temps très grands du terme de gauche de l'équation (1.11) doit être la distribution de Maxwell-Boltzmann et nous obtenons ainsi pour le terme de droite la limite :

$$\exp(-\eta t) \int_0^t \mathbf{A}(t') \exp(\eta t') dt' \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left( -\frac{m |\mathbf{v}|^2}{2k_B T} \right) \quad (1.12)$$

Il semble à présent plus commode de développer point par point la méthode permettant de déterminer la distribution de probabilité des vitesses. Une fois la méthode décrite, l'application à d'autres problèmes sera évidente et seuls les résultats globaux seront énoncés. Tout d'abord, signalons que la clé de la résolution de ce problème provient des échelles de variations temporelles extrêmement différentes entre toutes les grandeurs. L'accélération de Langevin  $\mathbf{A}(t)$  subit des variations sur des temps de l'ordre du temps moyen entre deux collisions ( $\tau_c$ ) tandis que toutes les autres grandeurs physiques varient sur des échelles de temps beaucoup plus importantes, de l'ordre de l'inverse du coefficient de friction ( $\eta^{-1}$ ). Nous pouvons alors imaginer un intervalle de temps  $[0, t]$  pour lequel toutes les grandeurs physiques (positions et vitesses) subissent des variations et découper celui-ci en une infinité d'intervalles de temps de largeur  $\Delta t$  ( $\tau_c \leq \Delta t \ll \eta^{-1}$ ) pour lesquels seule l'accélération de Langevin subit des variations conséquentes (approximation de la vitesse de variation à gros grains ou coarse graining). Comme tous les paramètres sont constants sur ces intervalles de largeur  $\Delta t$ , le terme de droite de l'équation (1.11) peut se réécrire :

$$\exp(-\eta t) \int_0^t \mathbf{A}(t') \exp(\eta t') dt' = \sum^j \exp[\eta(j\Delta t - t)] \mathbf{B}(\Delta t) \quad (1.13)$$

où

$$\mathbf{B}(\Delta t) = \int_t^{t+\Delta t} \mathbf{A}(t') dt' \quad (1.14)$$

L'équation (1.14) représente l'accélération moyenne ressentie par une particule soumise à un mouvement brownien dans un intervalle de temps  $\Delta t$ . La quantité dans la somme discrète (1.13) doit maintenant tendre vers la distribution de Maxwell-Boltzmann, comme établi précédemment. Si l'intervalle de temps  $\Delta t$  est suffisamment grand par rapport à la période de fluctuations de l'accélération, la théorie de la marche aléatoire [15] interprète alors  $\mathbf{B}(\Delta t)$  ressentie par la particule brownienne comme le résultat d'une succession multiple d'accélération

aléatoires causées par des collisions avec les particules individuelles et permet d'écrire la distribution de probabilité de  $\mathbf{B}(\Delta t)$  comme :

$$w[\mathbf{B}(\Delta t)] = \frac{1}{(4\pi q \Delta t)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{|\mathbf{B}(\Delta t)|^2}{4q \Delta t}\right) \quad (1.15)$$

où le paramètre  $q = \frac{\eta k_B T}{m}$ , condition permettant à  $W(\mathbf{v}, t; \mathbf{v}_0)$  de tendre vers la distribution maxwellienne.

Toutes ces hypothèses étant vérifiées pour le cas particulier du mouvement brownien appliqué au cas de la diffusion d'une particule sur une surface, nous pouvons appliquer le lemme mathématique suivant :

*Si*

$$\mathbf{R} = \int_0^t \Psi(\varepsilon) \mathbf{A}(\varepsilon) d\varepsilon$$

*et s'il existe un intervalle de temps  $\Delta t$  où seule la grandeur  $\mathbf{A}(\varepsilon)$  subit des variations significatives et possède une distribution de probabilité maxwellienne, alors la distribution de probabilité de  $\mathbf{R}$  est donnée par :*

$$w[\mathbf{R}] = \frac{1}{\left(4\pi q \int_0^t |\Psi(\varepsilon)|^2 d\varepsilon\right)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{|\mathbf{R}|^2}{4q \int_0^t |\Psi(\varepsilon)|^2 d\varepsilon}\right) \quad (1.16)$$

avec

$$q = \frac{\eta k_B T}{m} \quad (1.17)$$

Ce lemme s'applique directement au cas étudié ici (1.11). Il existera toujours un intervalle de temps où les variations de la force aléatoire seront suffisamment importantes, tandis que celles des autres grandeurs seront négligeables compte-tenu des différences énormes d'échelle de temps de chacune des grandeurs en présence. Pour trouver la distribution de probabilité de la vitesse, il suffit de noter que la fonction  $\Psi(\varepsilon)$  est donnée dans ce premier cas par la fonction  $\exp[\eta(\varepsilon - t)]$  et  $\mathbf{R}$  par  $\mathbf{v}(t) - \mathbf{v}(0) \exp(-\eta t)$ . Il vient ainsi pour la distribution de probabilité  $W(\mathbf{v}, t; \mathbf{v}_0)$  :

$$\begin{aligned} W(\mathbf{v}, t; \mathbf{v}_0) &= \left( \frac{m}{2\pi k_B T (1 - \exp(-2\eta t))} \right)^{\frac{3}{2}} \times \\ &\exp\left(-\frac{m |\mathbf{v} - \mathbf{v}_0 \exp(-\eta t)|^2}{2k_B T (1 - \exp(-2\eta t))}\right) \\ &\xrightarrow{t \rightarrow \infty} \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m |\mathbf{v}|^2}{2k_B T}\right) \end{aligned} \quad (1.18)$$

L'équation (1.18) répond à toutes les conditions imposées par la problématique puisqu'elle tend bien aux temps longs vers une distribution maxwellienne. De plus,

d'après les propriétés mêmes d'une distribution de probabilité, toute l'information concernant la vitesse de la particule brownienne est parfaitement connue. Nous pouvons constater également que tous les résultats de la section précédente et notamment les relations d'Einstein sont aisément retrouvés en faisant simplement appel à l'algèbre probabiliste. Déterminons à présent la distribution de probabilité attachée à l'espace des positions.

### 1.2.2 Distribution de probabilité des positions : $W(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0)$

L'application de (1.18) au cas de la distribution de probabilité pour les positions est immédiate si nous connaissons la position et la vitesse initiales de la particule. Sachant que cette dernière se situe en  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$  pour  $t = 0$  et que  $d\mathbf{r} = \mathbf{v}dt$ , nous avons immédiatement :

$$\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0 - \eta^{-1}\mathbf{v}_0(1 - \exp(-\eta t)) = \int_0^t \eta^{-1}(1 - \exp(\eta(t' - t))) \mathbf{A}(t') dt' \quad (1.19)$$

La résolution de (1.19) est donc identique à celle de (1.11) sauf que la fonction  $\Psi(\varepsilon)$  est maintenant donnée par la fonction  $\eta^{-1}(1 - \exp[\eta(\varepsilon - t)])$  et  $\mathbf{R}$  par  $\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0 - \eta^{-1}\mathbf{v}_0(1 - \exp(-\eta t))$ . La distribution de probabilité obtenue est celle qui permet d'obtenir une valeur de  $\mathbf{r}$  quelconque sachant qu'à l'instant initial la position est  $\mathbf{r}_0$  et la vitesse est  $\mathbf{v}_0$ . Elle s'écrit :

$$W(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0) = \left( \frac{m\eta^2}{2\pi k_B T (2\eta t - 3 + 4\exp(-\eta t) - \exp(-2\eta t))} \right)^{\frac{3}{2}} \times \exp\left( - \frac{m\eta^2 |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0 - \eta^{-1}\mathbf{v}_0(1 - \exp(-\eta t))|^2}{2k_B T (2\eta t - 3 + 4\exp(-\eta t) - \exp(-2\eta t))} \right) \quad (1.20)$$

Cette distribution de probabilité est générale et dépend uniquement des valeurs initiales des grandeurs physiques de l'espace des phases. Elle peut ainsi nous permettre d'exprimer toutes les propriétés (relations d'Einstein) liées à la position de la particule brownienne sans faire appel aux approximations statistiques de la force de Langevin. Sa forme peut être arrangée en une forme plus usuelle lorsque nous considérons des temps grands devant le temps de relaxation dû à la dissipation donc aux frottements ( $t \gg \eta^{-1}$ ) et que nous remplaçons  $D_r$  par son expression  $\left( D_r = \frac{q}{\eta^2} = \frac{k_B T}{m\eta} \right)$  :

$$W(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0) = \left( \frac{1}{4\pi D_r t} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left( - \frac{|\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0|^2}{4D_r t} \right) \quad (1.21)$$

Cette relation est celle obtenue lorsque nous intégrons une équation de diffusion de second ordre classique obtenue à partir des lois de Fick. Ainsi, pour des temps

suffisamment longs, le mouvement n'est plus un mouvement brownien mais un mouvement de diffusion gouverné par un seul coefficient  $D_r$ . L'équation que nous avons résolue ne prend pas en compte pour le moment les interactions possibles entre adatome et atomes de surface. L'extension de ce formalisme au cas d'un mouvement brownien pour une particule soumise à une force extérieure reste envisageable mais ne sera pas traitée ici. La seule difficulté notable provient de la résolution générale de l'équation différentielle de départ, donc de la forme de la force extérieure. Sur une surface, la force supplémentaire agissant sur la particule qui diffuse est une force statique directement reliée au gradient de potentiel d'interaction entre les différentes espèces. Chandrasekhar [15] a lui-même considéré le cas d'une force de rappel harmonique et a déterminé les expressions des distributions de probabilités de chacune des grandeurs physiques (vitesses et positions) en fonction des conditions initiales des positions et des vitesses et de la fréquence propre du ressort de rappel. L'écriture de ces expressions compliquerait le fascicule et n'apporterait pas un intérêt manifeste pour ce qui sera utilisé par la suite.

L'ensemble de cette étude préliminaire fait apparaître l'utilisation des conditions initiales. Afin d'aboutir à l'étude de la diffusion de particules sur une surface dans le cas d'une friction à la limite markovienne et s'affranchir ainsi d'une dépendance des conditions initiales, il faut établir les équations de diffusion que doivent vérifier les différentes distributions de probabilités. Dans un premier temps, il s'agit de déterminer les conditions dans lesquelles se trouve le système pour qu'il réponde à une équation dite de Fokker-Planck, équation générale de diffusion à laquelle répond la fonction de distribution d'une particule en mouvement puis ensuite celles permettant d'aboutir à l'équation de Schmoluchowski. Nous nous servirons de ces équations pour établir les probabilités de fuite d'une particule piégée dans un puits de potentiel et faire le lien entre cette approche et celle proposée par Kramers [16] pour étudier les processus de sauts activés.

### **1.3 Elaboration des équations d'évolution des fonctions de distribution : équations de Fokker-Planck et de Schmoluchowski**

La résolution de l'équation de Langevin a permis de confirmer qu'il était impossible de connaître avec précision les trajectoires d'une particule soumise à une force stochastique. Par contre, il est aisé de déterminer la distribution de probabilité de sa position et de sa vitesse si nous connaissons ses conditions initiales. Le but de ce paragraphe est d'essayer de s'affranchir de ces dernières. Pour cela, la meilleure façon est de se placer en limite markovienne où la particule ne garde la mémoire que de son passé immédiat. Cette nouvelle hypothèse va alors nous permettre d'envisager une équation d'évolution pour les différentes

distributions de probabilités dont les solutions seraient données par les équations (1.11) et (1.19). Dans un premier temps il semble plus approprié comme pour le paragraphe précédent de déterminer cette équation d'abord dans l'espace des vitesses avant de la généraliser au cas de l'espace des phases complet.

### 1.3.1 Equation de Fokker-Planck dans l'espace des vitesses

Pour commencer, rappelons que des écarts importants existent entre les temps de fluctuations de l'accélération brownienne et de tous les autres paramètres physiques. Il est donc toujours possible de considérer un intervalle de temps  $\Delta t$  pendant lequel l'accélération subit un nombre conséquent de fluctuations tandis que les autres grandeurs n'évoluent pas. En posant  $\Phi(\mathbf{v}; \Delta\mathbf{v})$  la probabilité que la particule brownienne subisse un changement de vitesse de l'ordre de  $\Delta\mathbf{v}$  pendant le temps  $\Delta t$  lorsqu'elle diffuse sur la surface, la relation suivante est toujours vraie :

$$W(\mathbf{v}, t + \Delta t) = \int W(\mathbf{v} - \Delta\mathbf{v}, t) \Phi(\mathbf{v} - \Delta\mathbf{v}; \Delta\mathbf{v}) d(\Delta\mathbf{v}) \quad (1.22)$$

En écrivant cette équation, la distribution de probabilité ne dépend que de l'instant immédiatement précédent et n'intègre pas l'histoire complète de la particule sur la surface. Nous traitons donc le mouvement brownien comme un processus markovien ce qui semble être raisonnable puisque l'état d'une particule dans ce cas précis est lié à des collisions aléatoires. Puisque par définition, pendant l'intervalle de temps  $\Delta t$  la particule ne peut subir que de très faibles variations des grandeurs physiques autres que l'accélération de Langevin, on peut développer en série de Taylor  $W(\mathbf{v} - \Delta\mathbf{v}, t)$  et  $\Phi(\mathbf{v} - \Delta\mathbf{v}; \Delta\mathbf{v})$  par rapport à  $\Delta\mathbf{v}$ . Le calcul étant évident, nous donnerons uniquement le résultat de celui-ci qui s'interprète comme l'équation de Fokker-Planck généralisée dans l'espace des vitesses et qui traduit l'évolution au cours du temps de la distribution de probabilité des vitesses d'une particule diffusante, soit :

$$\begin{aligned} \Delta t \frac{\partial W}{\partial t} = & - \sum_i \frac{\partial}{\partial v_i} (W \langle \Delta v_i \rangle) + \frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial v_i^2} (W \langle \Delta v_i^2 \rangle) + \\ & + \sum_{i < j} \frac{\partial^2}{\partial v_i \partial v_j} (W \langle \Delta v_i \Delta v_j \rangle) \end{aligned} \quad (1.23)$$

où, par définition,  $v_i$  représente dans (1.23) les coordonnées du vecteur vitesse  $\mathbf{v}$  et  $\langle X \rangle$  est égal à :

$$\langle X \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} X \Phi(\mathbf{v}; \Delta\mathbf{v}) d(\Delta\mathbf{v}) \quad (1.24)$$

Pour pouvoir aller plus loin dans la simplification de l'équation (1.23), nous devons donner une forme à la probabilité de transition de la vitesse  $\Phi(\mathbf{v}; \Delta\mathbf{v})$ . Une des manières pour y parvenir est de faire appel à nouveau au lemme mathématique

(1.16). En effet d'après l'équation de Langevin la variation de vitesse subie par la particule pendant le temps  $\Delta t$  peut s'écrire :

$$\Delta \mathbf{v} = -\eta \mathbf{v} \Delta t + \mathbf{B}(\Delta t) \quad (1.25)$$

La fonction  $B(\Delta t) = \int_0^{\Delta t} A(\varepsilon) d\varepsilon$  représente l'accélération nette provenant des fluctuations que ressent la particule pendant le temps  $\Delta t$ . La probabilité de transition de  $\Delta \mathbf{v} + \eta \mathbf{v} \Delta t$  est immédiatement trouvée en remarquant qu'ici la fonction  $\Psi(\varepsilon)$  introduite dans (1.16) est égale à 1. Nous obtenons ainsi pour  $\Phi(\mathbf{v}; \Delta \mathbf{v})$  l'expression suivante :

$$\Phi(\mathbf{v}; \Delta \mathbf{v}) = \left( \frac{1}{4\pi q \Delta t} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( - \frac{|\Delta \mathbf{v} + \eta \mathbf{v} \Delta t|^2}{4q \Delta t} \right) \quad (1.26)$$

qui nous donne la clé pour le calcul des moyennes des différents paramètres intervenant dans (1.23). Ceci nous permet de déduire l'expression plus commune de l'équation de Fokker-Planck dans l'espace des vitesses pour un mouvement brownien en prenant la limite (1.23) quand  $\Delta t$  tend vers 0 :

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \eta \nabla_{\mathbf{v}} (W \mathbf{v}) + q \nabla_{\mathbf{v}}^2 (W) \quad (1.27)$$

La solution fondamentale de l'équation (1.27) est la distribution de probabilité  $W(\mathbf{v}, t; \mathbf{v}_0)$  calculée dans le deuxième paragraphe pour laquelle la limite quand  $t$  tend vers 0 est la fonction  $\delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)$ . La généralisation de l'équation de Fokker-Planck à l'espace des phases complet et à une particule soumise à une accélération créée par un champ externe telle que l'interaction entre elle et un substrat sur laquelle elle diffuse devient immédiate. Elle nous permettra d'avoir à notre disposition l'équation de diffusion décrivant la particule en mouvement aléatoire sur la surface avec laquelle elle interagit.

### 1.3.2 Généralisation de l'équation de Fokker-Planck

Le problème à résoudre est l'étude générale du mouvement brownien d'une particule soumise à un champ de force externe qui représente les interactions existant entre la particule et les atomes de la surface dont l'accélération est symbolisée par  $\mathbf{A}_{ext}(t)$ . Le fondement de cette résolution est à nouveau basé sur la prise en compte d'un intervalle de temps  $\Delta t$  pendant lequel seule l'accélération de Langevin subit des fluctuations notables tandis que toutes les autres grandeurs n'ont quasiment pas le temps d'évoluer. Les petites variations de la vitesse  $\Delta \mathbf{v}$  et de la position  $\Delta \mathbf{r}$  sont déductibles facilement de l'équation de Langevin et de la définition même de la vitesse. Nous avons :

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{v}}(t) &= -\eta \mathbf{v}(t) + \mathbf{A}(t) + \mathbf{A}_{ext}(t) \text{ donc } \Delta \mathbf{v} = (-\eta \mathbf{v} + \mathbf{A}_{ext}) \Delta t + \mathbf{B}(\Delta t) \\ \text{et } \Delta \mathbf{r} &= \mathbf{v} \Delta t \end{aligned} \quad (1.28)$$

puisque toutes les grandeurs physiques autres que  $\mathbf{A}(t)$  varient très peu. La probabilité de transition  $\Phi(\mathbf{v}; \Delta\mathbf{v})$  qui dépend maintenant de  $\Delta\mathbf{v} + (\eta\mathbf{v} - \mathbf{A}_{ext})\Delta t$  est donc connue grâce à l'application de (1.16). En supposant à présent que le mouvement est un processus de Markov, nous pouvons exprimer la distribution de probabilité  $W(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t + \Delta t)$  dans l'espace des phases complet au temps  $t + \Delta t$  en fonction de la distribution de probabilité au temps  $t$ . D'après (1.22), nous avons :

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t + \Delta t) = \int \int d(\Delta\mathbf{r}) d(\Delta\mathbf{v}) W(\mathbf{r} - \Delta\mathbf{r}, \mathbf{v} - \Delta\mathbf{v}, t) \times \Phi(\mathbf{r} - \Delta\mathbf{r}, \mathbf{v} - \Delta\mathbf{v}; \Delta\mathbf{r}, \Delta\mathbf{v}) \quad (1.29)$$

L'intégration par rapport à  $\Delta\mathbf{r}$  s'effectue en utilisant la relation  $\Delta\mathbf{r} = \mathbf{v}\Delta t$ . Après intégration et en effectuant un changement de variables, l'équation (1.29) devient :

$$W(\mathbf{r} + \mathbf{v}\Delta t, \mathbf{v}, t + \Delta t) = \int W(\mathbf{r}, \mathbf{v} - \Delta\mathbf{v}, \Delta t) \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{v} - \Delta\mathbf{v}; \Delta\mathbf{v}) d(\Delta\mathbf{v}) \quad (1.30)$$

A présent, en développant sous la forme d'une série de Taylor tous les termes par rapport à  $\Delta\mathbf{v}$  et  $\Delta t$ , nous aboutissons à la relation de Fokker-Planck généralisée pour un mouvement brownien puisque l'expression ne fait intervenir aucune forme prédéfinie pour la probabilité de transition des vitesses. Il vient :

$$\Delta t \left[ \frac{\partial W}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \mathbf{grad}_r W \right] = -\sum_i \frac{\partial}{\partial v_i} (W \langle \Delta v_i \rangle) + \frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial v_i^2} (W \langle \Delta v_i^2 \rangle) + \sum_{i < j} \frac{\partial^2}{\partial v_i \partial v_j} (W \langle \Delta v_i \Delta v_j \rangle) \quad (1.31)$$

où l'indice  $i$  repère la composante  $x$ ,  $y$  ou  $z$  de la vitesse. Pour le cas étudié ici, nous connaissons la probabilité de transition  $\Phi(\mathbf{v}; \Delta\mathbf{v})$  qui nous permet de déterminer les quantités entre crochets puisque, d'après (1.16) nous avons :

$$\Phi(\mathbf{v}; \Delta\mathbf{v}) = \left( \frac{1}{4\pi q \Delta t} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( - \frac{|\Delta\mathbf{v} + \eta\mathbf{v}\Delta t - \mathbf{A}_{ext}\Delta t|^2}{4q\Delta t} \right) \quad (1.32)$$

Et, en faisant tendre  $\Delta t$  vers 0, nous obtenons :

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \mathbf{grad}_r W + \mathbf{A}_{ext} \cdot \mathbf{grad}_v W = \eta \nabla_v (W \mathbf{v}) + q \nabla_v^2 (W) \quad (1.33)$$

qui représente la généralisation de l'équation de Fokker-Planck appliquée au cas du mouvement brownien. Nous reconnaissons dans les termes de gauche de l'équation, l'opérateur de Stokes appliqué à  $W$  tandis que tous les termes de droite sont reliés au traitement du mouvement brownien de la particule.

La résolution de cette équation n'est pas simple mais reste cependant analytique dans des cas simples comme celui d'une particule libre ou d'une particule soumise à un champ harmonique [15]. Il existe également des formes améliorées de

cette équation. Par exemple, une nouvelle expression pour l'équation de Fokker-Planck a été proposée par Lebowitz et al. [17, 18] obtenue en s'affranchissant des hypothèses stochastiques habituelles faites sur la force de Langevin (1.7). Ces auteurs considèrent un système constitué d'une particule chargée de masse  $M$  plongée dans un fluide de  $N$  particules plus légères de masse  $m$  et non chargées. L'ensemble est confiné dans une boîte de volume  $\Omega$  et soumis à un champ oscillant. En partant d'une équation de Liouville classique satisfaite par la fonction de distribution  $W$  du système complet, les auteurs démontrent l'existence d'une équation de transport non-markovienne pour la fonction de distribution liée à la particule en intégrant l'équation de Liouville à densité constante par rapport à toutes les coordonnées liées aux particules du fluide. Pour des temps infinis, la limite de l'équation perd la mémoire de l'histoire complète de l'évolution de la particule et redevient markovienne. De plus, un développement par rapport à la racine carrée du rapport des masses permet, à l'ordre le plus bas, de retrouver l'équation de Fokker-Planck. L'autre avantage de cette méthode est qu'elle donne également un moyen explicite de calculer l'expression du coefficient de friction. En effet, celui-ci s'exprime comme la fonction de corrélation de la force microscopique exercée par les particules du fluide sur la particule immergée dans son état stationnaire comme l'avait déjà prédit Langevin dans une approche phénoménologique. Bien sûr l'analyse faite par Lebowitz était appliquée au mouvement d'une particule dans un fluide homogène, mais nous pouvons très bien transposer, comme nous l'avons fait ici, ce qui se passe dans un fluide à ce qui se passe sur une surface.

Le développement quantique [19], effectué dans le même esprit que [17], conduit à la même expression du coefficient de friction à l'ordre le plus bas du développement par rapport à  $\hbar$  et conforte le résultat précédent. Malgré ces corrections, il semble néanmoins que l'équation de Fokker-Planck décrive correctement le mouvement d'une particule brownienne et par conséquent l'évolution d'une particule qui diffuse sur une surface. Voyons à présent les quelques simplifications que nous pouvons y apporter à l'aide d'hypothèses supplémentaires afin de dériver l'équation de Schmoluchowski plus simple dans sa forme.

### 1.3.3 L'équation de Schmoluchowski

Grâce à l'équation de Fokker-Planck, la distribution de probabilité des vitesses et des positions peut être *a priori* déterminée. Cependant, il est encore possible de simplifier cette équation en faisant une hypothèse supplémentaire qui nous permet de découpler vitesses et positions. En effet, d'après l'équation de Langevin, nous savons que le temps caractéristique lié aux fluctuations de  $\mathbf{v}$  est donné par le temps de relaxation  $\eta^{-1}$ . Par conséquent en considérant des temps beaucoup plus grands que  $\eta^{-1}$ , nous pouvons appliquer la méthode de l'équation de Fokker-Planck où cette fois-ci c'est la vitesse qui joue le rôle de la seule grandeur qui fluctue pendant que toutes les autres (c'est-à-dire les positions) n'évoluent qua-

siment pas. De cette façon, nous découplons complètement l'espace des positions et l'espace des vitesses. De plus, nous savons d'après (1.20) que pour des temps longs, la probabilité de transition pour que la position  $\mathbf{r}$  subisse une variation  $\Delta\mathbf{r}$  est donnée par :

$$\Phi(\Delta\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{4\pi D_r \Delta t}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{|\Delta\mathbf{r}|^2}{4D_r \Delta t}\right) \quad (1.34)$$

où

$$D_r = \frac{q}{\eta^2} = \frac{k_B T}{m\eta} \quad (1.35)$$

Le raisonnement est donc le même que celui utilisé pour dériver l'équation de Fokker-Planck dans l'espace des vitesses. Ainsi pour des temps  $\Delta t \gg \eta^{-1}$ , il est possible d'écrire la même équation que (1.22) mais appliquée cette fois au vecteur position. Il vient donc :

$$w(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \int w(\mathbf{r} - \Delta\mathbf{r}, t) \Phi(\Delta\mathbf{r}) d(\Delta\mathbf{r}) \quad (1.36)$$

qui, après arrangement et développement en série de Taylor, nous conduit finalement à une équation de diffusion traditionnelle analogue à celle calculée par les lois de Fick :

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D_r \nabla_r^2 w \quad (1.37)$$

Ceci confirme à nouveau que pour des temps longs  $\Delta t \gg \eta^{-1}$ , le mouvement brownien s'interprète comme un mouvement diffusionnel de la particule caractérisé par le seul coefficient de diffusion  $D_r$ . De plus, pour des temps très largement supérieurs au temps de relaxation de la vitesse, il n'est pas exagéré de penser que la distribution de probabilité pour les vitesses a atteint son expression d'équilibre décrite par une maxwellienne (ceci n'est bien entendu plus du tout correct si nous supposons des temps de l'ordre du temps de relaxation des vitesses). Ainsi pour  $\Delta t \gg \eta^{-1}$ , l'espace des positions et l'espace des vitesses sont découplés, et la distribution de probabilité dans l'espace des phases s'écrit comme le produit des distributions de probabilité exprimées dans chacun des deux espaces.

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m|\mathbf{v}|^2}{2k_B T}\right) \times w(\mathbf{r}, t) \quad (1.38)$$

Si nous prenons en considération toutes ces hypothèses physiquement acceptables et si nous intégrons l'équation générale de Fokker-Planck par rapport à  $\mathbf{v}$ , nous aboutissons à l'équation dite de Schmoluchowski dont l'expression est :

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \text{div}_r \left( \frac{q}{\eta^2} \mathbf{grad}_r w - \frac{\mathbf{A}_{ext}}{\eta} w \right) \quad (1.39)$$

Cette équation est applicable dans le cas d'une très forte friction. En effet, si la friction est grande, ce sont les forces browniennes, par le biais du coefficient de friction, qui affectent le plus la vitesse et non pas les forces externes. Le temps de relaxation des vitesses ( $\eta^{-1}$ ) devient alors très faible et la distribution de probabilité des vitesses tend rapidement vers une expression d'équilibre thermique. Les échanges d'énergie entre adatome et substrat sont suffisamment efficaces pour qu'immédiatement la vitesse soit thermalisée. Par contre, la distribution de probabilité liée aux positions ne sera pas représentée par une distribution d'équilibre comme nous avons pu le constater auparavant.

L'équation (1.39) est une équation de conservation où nous pouvons poser l'existence d'un courant de diffusion  $\mathbf{j}$  s'écrivant :

$$\mathbf{j} = -\frac{q}{\eta^2} \mathbf{grad}_r w + \frac{\mathbf{A}_{ext}}{\eta} w = const \quad (1.40)$$

valable pour un courant de diffusion stationnaire à l'équilibre statistique. Puisque  $\mathbf{A}_{ext}$  est une accélération provenant d'une force extérieure au système, elle peut être proportionnelle à un gradient d'énergie potentielle  $E (\equiv mU)$  comme c'est le cas dans l'étude de la diffusion d'une particule sur une surface. L'équation du courant de diffusion prend alors une nouvelle forme facilement intégrable. En effet si  $\mathbf{A}_{ext} = -\mathbf{grad}_r U$  alors :

$$\frac{\eta^2}{q} \exp\left(\frac{\eta U}{q}\right) \mathbf{j} \cdot d\mathbf{r} = -d\left(w \exp\left(\frac{\eta U}{q}\right)\right) \quad (1.41)$$

En intégrant cette équation entre deux points A et B du potentiel  $E$  (ou  $U$ ), le courant de diffusion peut être exprimé en tenant compte des approximations énoncées depuis le début de ce paragraphe. Notons également qu'en intégrant l'équation (1.41), nous retrouvons la forme des équations énoncées par Kramers [16] qui permettent d'estimer le taux de fuite d'une particule pour aller d'un puits de potentiel à un autre. Ces équations s'expriment sous une forme très générale comme :

$$\eta \mathbf{j} \cdot \int_A^B \exp\left(\frac{mU}{k_B T}\right) d\mathbf{r} = \left[ \frac{mw}{k_B T} \exp\left(\frac{mU}{k_B T}\right) \right]_B^A \quad (1.42)$$

où l'énergie potentielle  $E (\equiv mU)$  peut prendre une forme quelconque.

Toutes les équations décrites dans cette section ne sont valables que pour des temps largement supérieurs au temps de relaxation de la vitesse. Autrement dit, nous négligeons tous les effets qui peuvent se produire sur des échelles de temps de l'ordre de  $\eta^{-1}$ . Une autre restriction apparaît pour établir l'équation de Schmoluchowski au moment de l'intégration sur  $\mathbf{v}$ . Cette intégration ne peut s'effectuer que si, dans un intervalle d'espace donné par  $\left(\frac{q}{\eta^3}\right)^{\frac{1}{2}}$ , les variations de la force externe et de la distribution de probabilité des positions sont non significatives par rapport à la variation rapide des vitesses. En effet, dans l'élaboration

de (1.39), l'intervalle de temps choisi est tel que la vitesse puisse atteindre son équilibre thermodynamique. Or, la valeur à l'équilibre de la vitesse est donnée par  $|\mathbf{v}| \simeq (k_B T / m)^{\frac{1}{2}} = (q / \eta)^{\frac{1}{2}}$ . Donc, la valeur limite de l'intervalle d'espace où les variations de  $r$  et de  $A_{ext}$  doivent être quasi nulles est de l'ordre de  $|\mathbf{v}| / \eta$ .

Après avoir démontré l'existence d'une équation de diffusion pour les distributions de probabilité, il nous reste maintenant à calculer l'expression du taux de diffusion (ou taux de fuite) d'une particule piégée dans une vallée de potentiel. En effet, lorsqu'un adatome diffuse sur une surface, le potentiel d'interaction qu'il ressent présente une distribution périodique à deux dimensions de puits de potentiel séparés par des barrières. Nous allons donc montrer dans la partie suivante qu'à partir de l'équation de diffusion, nous pouvons estimer de manière exacte la probabilité pour qu'une particule sorte de son puits initial pour atteindre un puits final par diffusion.

## 1.4 Probabilité de saut d'une particule dans une vallée de potentiel (1D)

Sur la figure 1.1, les particules sans interaction sont soumises à une énergie potentielle extérieure  $E(x) (\equiv mU(x))$  lorsqu'elles sont adsorbées sur la surface. Initialement nous supposons que celles-ci sont piégées dans des puits de potentiel A qui ne sont pas les plus stables thermodynamiquement. Nous souhaitons calculer le taux de fuite des particules, ou encore la probabilité qu'elles ont de s'échapper de leurs puits A par suite du mouvement brownien pour aller dans des puits B en passant par les sites instables C. Deux hypothèses doivent être évoquées à ce stade pour poursuivre le calcul. Nous négligeons d'abord dans cette étude tous les effets quantiques. En effet, les particules que nous envisagerons par la suite ont des masses relativement importantes et nous nous attendons ainsi à des effets quantiques minoritaires par rapport à tous les autres. De plus, pour simplifier, nous supposons que la hauteur de la barrière  $\Delta E (\equiv m\Delta U)$  piégeant les particules en A est très largement supérieure à l'énergie thermique de la particule.

$$\Delta E \gg k_B T \quad (1.43)$$

Ainsi, puisque les particules sont piégées dans des sites qui ne sont pas des sites d'équilibre, nous nous attendons à ce que l'équilibre thermodynamique s'établisse par diffusion des particules de A vers B. Avec l'hypothèse (1.43), ce processus de diffusion reste lent de telle sorte qu'il est possible de se placer dans des conditions quasi-stationnaires. La distribution de probabilité représentant les particules dans chacun des états A ou B est une distribution de Maxwell et la diffusion quasi-stationnaire correspond à une transition d'un état A maxwellien vers un état B maxwellien. Pour terminer, chacun des puits de potentiel ou des maxima de potentiel est modélisé par une forme quadratique proportionnelle à  $\omega_i^2 x^2$  où  $\omega_i$

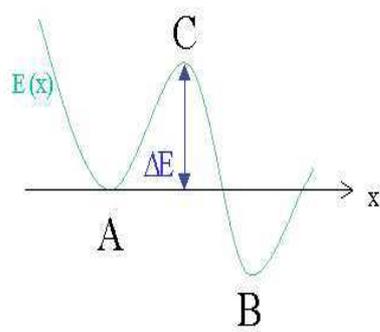


FIG. 1.1: *Passage d'un puits de potentiel A à un autre B par saut d'une barrière de potentiel  $\Delta E$*

est la fréquence de vibration d'un atome dans le puits  $i$  ( $i = A, B$ ) ou au point selle  $C$ .

#### 1.4.1 1<sup>er</sup> cas : $\Delta t \gg \eta^{-1}$ (ou cas d'une friction forte).

Dans ce cas précis, les hypothèses rejoignent celles que nous avons évoquées pour déterminer l'équation de Schmoluchowski. Il nous faut donc résoudre uniquement cette dernière équation. Nous avons déjà déterminé l'expression du courant stationnaire (voir Eq.(1.42)) et il ne reste qu'à estimer la valeur des intégrales le long du chemin de diffusion. Dans la méthode de Kramers, le taux (ou la probabilité) avec lequel une particule initialement piégée en A s'échappe par la barrière située en C sera donné par le rapport du courant stationnaire de particules passant par le point instable C au nombre de particules initialement situées en A. Or après intégration, en prenant pour origine le point A afin d'alléger l'écriture, c'est-à-dire :

$$U(x_A) = \frac{1}{2}\omega_A^2 x_A^2 = 0 \quad (1.44)$$

Et une probabilité  $w(r_B, t) = 0$  puisque les particules sont majoritairement localisées en A, nous aboutissons à :

$$\Gamma_{A \rightarrow B} = \frac{j_C}{n_A} = \frac{\omega_A}{\eta} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \left[ \int_A^B \exp\left(\frac{mU(x)}{k_B T}\right) dx \right]^{-1} \quad (1.45)$$

La contribution principale à l'intégrale provient de la région voisine de C d'après l'hypothèse (1.43). La valeur de l'intégrale dépend donc fortement de la forme du potentiel envisagé au voisinage immédiat du point selle C. En supposant à nouveau que nous pouvons décrire le potentiel au voisinage de C par une forme harmonique, il vient :

$$U(x \simeq x_c) = \Delta U - \frac{1}{2}\omega_C^2 (x - x_C)^2 \quad (1.46)$$

et

$$\Gamma_{A \rightarrow B} = \frac{\omega_A \omega_C}{2\pi \eta} \exp\left(-\frac{m\Delta U}{k_B T}\right) \quad (1.47)$$

La probabilité de saut par-dessus une barrière de potentiel, dans l'approximation des temps longs ou dans le cas d'une friction forte dépend donc essentiellement de la hauteur de la barrière à travers une loi de type Arrhénius. Les fréquences de vibration des atomes dans le puits de départ et au point selle sont aisément calculables. La seule inconnue à déterminer dans cette équation est la valeur du coefficient de friction. Ainsi pour simuler la diffusion, la méthode la plus commode pour s'affranchir de ces calculs est encore de considérer le préfacteur devant l'exponentielle comme un paramètre et de s'intéresser uniquement aux comportements du système en fonction de la température. Mais avant d'utiliser une telle approximation, il faut vérifier, que dans le cas d'une friction plus faible, la loi de probabilité de saut conserve la forme simple d'Arrhénius.

### 1.4.2 2<sup>ème</sup> cas : $\Delta t \simeq \eta^{-1}$ .

Dans ce cas précis, l'équation de Schmoluchowski ne s'applique plus puisqu'elle ne permet pas de tenir compte d'effets se produisant sur des temps de l'ordre de  $\eta^{-1}$ . Il faut utiliser l'équation de Fokker-Planck généralisée (1.33). A une dimension, cette équation s'écrit :

$$\frac{\partial W}{\partial t} + v_x \frac{\partial W}{\partial x} + A_{ext} \frac{\partial W}{\partial v_x} = \eta v_x \frac{\partial W}{\partial v_x} + \eta W + q \frac{\partial^2 W}{\partial v_x^2} \quad (1.48)$$

La distribution d'équilibre de Maxwell vérifie cette équation dans les puits A et B. Mais puisque le phénomène de diffusion est par définition un phénomène hors équilibre, la distribution de Maxwell ne peut pas être vérifiée partout. Nous choisissons une solution pour l'équation (1.48) ayant pour forme :

$$W(x, v_x, t) = K F(x, v_x) \exp \left( - \frac{m(v_x^2 + 2U(x))}{2k_B T} \right) \quad (1.49)$$

où  $F(x, v_x)$  intervient comme un écart à la loi d'équilibre et  $K$  est une constante de normalisation.

En partant des mêmes conditions d'équilibre que nous avons évoquées dans la partie précédente, il est possible de trouver une équation que doit résoudre la fonction  $F(x, v_x)$ . Puisque nous nous intéressons au taux de fuite des particules par-dessus le point selle C, c'est au voisinage de ce point qu'il faut déterminer la forme de  $F(x, v_x)$ . En effectuant une translation d'abscisse  $X = x - x_c$  un calcul immédiat nous amène, dans un état proche de l'état stationnaire, à l'expression :

$$v_x \frac{\partial F(x, v_x)}{\partial X} + \omega_C^2 X \frac{\partial F(x, v_x)}{\partial v_x} = -\eta v_x \frac{\partial F(x, v_x)}{\partial v_x} + q \frac{\partial^2 F(x, v_x)}{\partial v_x^2} \quad (1.50)$$

La distribution telle que  $F(x, v_x) = \text{const.}$  vérifie cette équation. En effet, cette solution correspond à la distribution d'équilibre stationnaire. Cependant la solution que nous cherchons doit satisfaire les conditions limites :

$$\begin{cases} F(X, v_x) \rightarrow 1 \text{ pour } X \rightarrow -\infty \\ F(X, v_x) \rightarrow 0 \text{ pour } X \rightarrow +\infty \end{cases} \quad (1.51)$$

si nous admettons que toutes les particules sont situées dans le puits de potentiel A et qu'il n'y en a pas au-delà de C.

L'équation (1.50) admet également une solution pour une variable  $\xi$  qui est une combinaison linéaire de  $v_x$  et de  $X$ . Supposons donc que la fonction  $F(X, v_x)$  peut encore s'écrire  $F(\xi)$  avec  $\xi = v_x - aX$  où  $a$  est une constante à déterminer. L'équation (1.50) devient :

$$- \left[ (a - \eta)v_x - \omega_C^2 X \right] \frac{\partial F(\xi)}{\partial \xi} = q \frac{\partial^2 F(\xi)}{\partial \xi^2} \quad (1.52)$$

Le terme de droite de cette équation est uniquement fonction de  $\xi$ . Donc, le crochet à gauche faisant apparaître une dépendance en  $v_x$  et en  $X$  doit être une fonction de  $\xi$ . En mettant en facteur  $(a - \eta)$  l'identité suivante est ainsi vérifiée :

$$\frac{\omega_C^2}{(a - \eta)} = a \quad (1.53)$$

Deux solutions sont alors possibles dont une sera rejetée en normalisant  $F$  et l'intégration devient alors immédiate. Par normalisation, nous obtenons :

$$a = \sqrt{\frac{\eta^2}{4} + \omega_C^2} + \frac{\eta}{2}$$

afin que  $a$  satisfasse les conditions aux limites imposées sur  $F(\xi)$  et

$$W(X, v_x, t) = C \sqrt{\frac{a - \eta}{2\pi q}} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + \Delta U - \omega_C^2 X^2)}{2k_B T}\right) \times \int_{-\infty}^{\xi} \exp\left(-\frac{(a - \eta)\xi^2}{2q}\right) d\xi \quad (1.54)$$

Le calcul de la probabilité de passage au-dessus de la barrière de potentiel est maintenant possible. En effet, il faut, connaissant l'expression de la distribution de probabilité (1.54), estimer la valeur du flux de particules en C et normer ce flux par le nombre total de particules situées en A. Les expressions de ces deux grandeurs sont :

$$j_C = \int_{-\infty}^{+\infty} W(X = 0, v_x, t) v_x dv_x$$

$$n_A = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} C \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + \omega_A^2 x^2)}{2k_B T}\right) dx dv_x \quad (1.55)$$

car au voisinage de A, nous considérons que la distribution des particules est une distribution d'équilibre. Le rapport  $j_C / n_A$  permet d'obtenir une expression pour la probabilité de passage entre deux puits de potentiel dans le cas où espace des positions et espace des vitesses ne peuvent pas être découplés. La première intégration est réalisable par parties et la seconde est évidente. Nous arrivons finalement à :

$$\Gamma_{A \rightarrow B} = \frac{\omega_A}{2\pi\omega_C} \left[ \sqrt{\frac{\eta^2}{4} + \omega_C^2} - \frac{\eta}{2} \right] \exp\left(-\frac{m\Delta U}{k_B T}\right) \quad (1.56)$$

Cette expression est donc générale et s'applique pour n'importe quelle valeur du coefficient de friction. La seule restriction à sa validité provient du fait que nous avons considéré des états stationnaires dans chacun des puits ce qui revient à dire que la hauteur de la barrière est infinie par rapport à l'énergie thermique

que possède les particules. Nous pouvons calculer les limites de l'expression de  $\Gamma_{A \rightarrow B}$  pour les deux cas de la friction faible et de la friction forte. Dans le premier cas, nous obtenons :

$$\Gamma_{A \rightarrow B} \xrightarrow{\eta \ll \omega_C} \frac{\omega_A}{2\pi} \exp\left(-\frac{m\Delta U}{k_B T}\right) = \Gamma_{A \rightarrow B}^{TST} \quad (1.57)$$

Cette expression de la probabilité de saut correspond exactement à celle donnée par la théorie des états de transition (TST) [20, 21]. En fait, avec la méthode TST, nous considérons que les particules près de A sont en parfait équilibre thermique avec les particules près de B. Ainsi, il faut calculer le nombre de particules qui passe par C par unité de temps de la gauche vers la droite. Comme l'état d'équilibre est valable partout, ce nombre de particules est égal au nombre de particules passant par C de la droite vers la gauche. Ce résultat revient à établir que dans la région près du point selle, il n'y a aucune résistance ni aucun entraînement (donc aucun effet de friction) au passage de la particule et que les puits de potentiel sont équivalents. Toute particule ayant l'énergie suffisante pour franchir la barrière qui la sépare du puits suivant sera susceptible de le faire et ne reviendra pas en chemin inverse.

Mais en l'absence de tout effet dissipatif ( $\eta \rightarrow 0$ ) et de toute influence extérieure, c'est-à-dire de tout couplage entre le bain et la particule qui diffuse, un gain ou une perte d'énergie pour permettre à la particule de franchir la barrière est impossible. La méthode donnée par l'approche TST est donc difficilement acceptable d'un point de vue physique dans le cas d'une friction nulle. Néanmoins, Kramers a calculé le taux de fuite d'une particule soumise à une force de friction quasi-nulle en considérant maintenant une diffusion extrêmement lente *en énergie* et non *en position*. L'équation de Fokker-Planck peut être réécrite dans l'espace des énergies et des positions à l'aide d'un changement de variable adéquat pour s'affranchir de la vitesse. Le préfacteur intervenant devant le terme exponentiel est alors non plus la fréquence de vibration des particules dans le puits de départ mais le rapport  $\eta\Delta U / k_B T$  traduisant le fait que dans le cas d'une friction quasi-nulle, le facteur limitant le mouvement de la particule est le transfert d'énergie du bain vers la particule qui permet à celle-ci d'acquérir suffisamment d'énergie. Cette expression s'écarte peu de celle donnée par l'approche TST puisque une friction très faible implique que  $\eta \simeq \omega_A k_B T / \Delta U$  d'après les hypothèses sur la hauteur de la barrière. L'avantage de cette expression est qu'elle fait à nouveau intervenir les effets dissipatifs responsables des gains ou des pertes d'énergie et redonne ainsi une signification physique au processus de saut.

Dans le cas opposé, c'est-à-dire pour une friction forte, la probabilité de saut est exactement celle que nous avons trouvée précédemment (Eq.(1.47)) en partant de l'expression simplifiée de Schmoluchowski. Le taux de fuite calculé par l'approche TST ne fait donc aucunement appel à la partie dissipative des forces. Par contre, en introduisant la dissipation et les fluctuations, Kramers démontre que les déviations du modèle TST sont relativement conséquentes à forte ou faible

friction et qu'il faut en tenir compte dans un calcul rigoureux des coefficients de fuite. Ainsi, l'existence de la friction (dissipation) et des fluctuations aléatoires engendre deux effets opposés.

Dans la limite des faibles frictions ( $\eta \leq \omega_A k_B T / \Delta U$ ), c'est le préfacteur proportionnel au coefficient de friction qu'il faut utiliser. Autrement dit, s'il n'y avait pas cette source d'énergie externe, tout transfert d'énergie entre bain et adatome serait impossible et la diffusion ne pourrait avoir lieu. Nous parlerons alors de *diffusion par transfert d'énergie*. Pour les frictions intermédiaires ou grandes, nous pouvons approcher le taux de fuite par l'équation (1.56) [16, 21, 22]. Dans ce cas, les transferts d'énergie sont extrêmement rapides et l'adatome retrouve vite un état d'équilibre thermique. La force de friction rend donc le déplacement de l'adatome difficile et nous nous trouvons plutôt dans un régime dit de *diffusion spatiale*.

Ce qu'il est frappant de remarquer, c'est que dans ces deux cas limites des faibles ou des fortes frictions, la probabilité de saut est proportionnelle ou inversement proportionnelle au coefficient de friction. Il existe donc un changement de comportement dramatique du taux de fuite selon la valeur de la friction, ce changement s'opérant pour une valeur du coefficient de friction de l'ordre de  $\eta = \omega_A k_B T / \Delta U$  où le taux de fuite sera maximum et donné par une loi de type TST. En toute logique, il n'est donc pas possible d'obtenir une valeur de la probabilité de saut supérieure à la valeur TST. Néanmoins, une des hypothèses importantes du calcul de ce taux dans le modèle TST est qu'il se limite à des sauts entre puits plus proches voisins. Or, il semblerait que, dans la limite des faibles frictions, des sauts de longueurs beaucoup plus grandes puissent exister [23, 24, 25, 26]. L'augmentation de la longueur du saut peut même parfois contrebalancer les effets limitants du TST et donc augmenter la probabilité de diffuser jusqu'à des valeurs dépassant celle donnée par l'approche TST.

Plus récemment une approche utilisant les projecteurs de Mori a permis à Ying [27] de déterminer un ensemble d'équations décrivant les comportements des fonctions de corrélation des différentes grandeurs physiques usuelles (positions et vitesses). La construction de ce système d'équations est basée sur la description microscopique de la dynamique du réseau à l'aide d'un Hamiltonien. Ying démontre que l'origine de la force de friction provient des propriétés vibrationnelles du bain et donne un sens physique à cette quantité alors que celle-ci n'apparaissait seulement que comme un paramètre phénoménologique dans les approches précédentes. De plus, dans la limite des hautes frictions, la fonction de corrélation des vitesses permet de déduire une expression exacte du coefficient de diffusion à deux dimensions et donc de la probabilité de saut par-dessus une barrière de potentiel. Mieux, dans la limite des barrières de potentiel très supérieures aux énergies thermiques, le comportement de la probabilité de saut suit à nouveau une loi d'Arrhénius dépendant du rapport entre la hauteur de la barrière et l'énergie thermique comme dans la description plus macroscopique de ce mouvement. A l'inverse, lorsque l'énergie thermique devient nettement plus

grande que la hauteur de la barrière, le coefficient de diffusion ne dépend plus du potentiel et tend vers une valeur constante qui n'est autre que la valeur du coefficient d'Einstein ( $D_r = k_B T / m\eta$ ). A haute température, tout se passe donc comme si l'adotome ne voyait plus la surface et voyageait dans un milieu uniforme visqueux, conclusion que les travaux de Kramers ne permettaient pas de déduire. Il faut noter malheureusement que ce traitement n'est valable que dans la limite des hautes frictions et ne permet pas un traitement général analytique.

### 1.4.3 Méthodes diverses plus élaborées

Pour terminer, il est toujours possible d'écrire la probabilité de saut d'une particule au-dessus d'une barrière de potentiel sous la forme :

$$\Gamma_{A \rightarrow B} = \mu \Gamma_{A \rightarrow B}^{TST} \quad (1.58)$$

où  $\mu$  est un préfacteur lié aux effets qui prennent en compte le couplage avec le bain thermique et qui ne sont pas traités par la méthode TST. Dans la limite des faibles ou des grandes frictions, Kramers et d'autres [22, 28] ont démontré que le préfacteur  $\mu$  déviait fortement de l'unité pour une forme de barrière parabolique et une hauteur de barrière très grande devant l'énergie thermique. Depuis lors, plusieurs études ont tenté de généraliser cette approche au cas des frictions intermédiaires et des formes non harmoniques d'énergie potentielle. Une description générale applicable à des formes de barrières quelconques déduites d'expression telles que  $\Delta E(x) = -(a/\alpha) |x|^\alpha$  a été obtenue par Berezhkovskii et al. [29] en utilisant la méthode des temps de passage moyens. Cette généralisation conduit à un expression  $\mu^B$  du préfacteur donné par :

$$\mu^B = \frac{\alpha^{1-(1/\alpha)}}{b\Gamma(1/\alpha)} \int_0^{+\infty} dx \exp \left\{ - \left[ x^2/2 + x^\alpha / (\alpha m^\alpha) \right] \right\} \quad (1.59)$$

où  $b$  est un paramètre sans dimension égal à  $b = \frac{\eta}{\sqrt{k_B T}} \left( \frac{k_B T}{a} \right)^{1/\alpha}$

L'équation (1.59) permet de retrouver toutes les expressions obtenues par d'autres auteurs pour des puissances  $\alpha$  précises [30, 31, 32]. Néanmoins, curieusement celle-ci ne reproduit pas les résultats de Kramers pour une barrière parabolique ( $\alpha = 2$ ) et semble donc inappropriée pour cette limite. Ce n'est que plus récemment qu'une formulation complète applicable même à des formes de barrières paraboliques a été trouvées à l'aide d'une généralisation de la méthode dérivée par Kramers [33, 34]. Cette dernière permet à la fois d'obtenir des résultats identiques à ceux donnés par l'équation (1.59) pour une puissance  $\alpha$  quelconque, mais de plus converge vers la formule de Kramers. Il faut toutefois noter que toutes ces approches conduisant aux différents préfacteurs sont basées entièrement sur l'équation de Fokker-Planck et semblent imprécises dans la limite des frictions

intermédiaires lorsqu'elles sont comparées directement avec des solutions exactes numériques, certaines présentant même des déviations importantes.

Pour conclure ce chapitre, nous remarquerons que, quelles que soient les hypothèses émises sur le coefficient de friction, la probabilité de saut dépendra toujours d'un préfacteur  $\mu$  que nous pourrions utiliser comme paramètre, multiplié par un terme exponentiel faisant intervenir la température et la hauteur de la barrière à franchir pour passer d'un puits à un autre. Nous utiliserons cette remarque par la suite dans la mise en place du programme de KMC (Kinetic Monte Carlo) visant à simuler la diffusion de particules sur une surface. Nous ne terminerons pas cependant ce chapitre sans rappeler les quelques limitations dont souffre le modèle que nous avons présenté ici.

D'abord la résolution complète de l'équation de Fokker-Planck n'a été basée que sur un traitement monodimensionnel du mouvement de diffusion sur la surface. Or, le chemin de diffusion suivi par la particule est plus proche d'un mouvement à trois dimensions (3D) et les corrections dues à une telle hypothèse peuvent diminuer la probabilité de diffusion. La résolution pour un mouvement à 3D de l'équation de Fokker-Planck ne pose *a priori* aucun problème si nous l'effectuons de façon numérique, mais devient délicate et très lourde dans le cas d'un traitement analytique.

Ensuite, dans tous les calculs que nous avons développés, le coefficient de friction ne dépend pas de l'endroit où se trouve la particule quand elle effectue son mouvement. Or sur une surface, le coefficient de friction peut avoir une forte dépendance par rapport à la position de l'adatome aussi bien que par rapport à la trajectoire suivie par celui-ci. En effet sur une surface, le coefficient de friction au niveau du point selle dans la direction du chemin de diffusion optimal est généralement faible mais dans les autres directions il peut être nettement plus important et modifier le comportement de l'adatome sur la surface. Tous ces effets peuvent être incorporés dans l'équation de Fokker-Planck en prenant un coefficient de friction qui dépende de la position effective de l'atome diffusant.

Enfin, le mouvement brownien n'a été traité que de façon classique et non quantique. Des travaux ont été effectués depuis lors en étudiant les effets d'un environnement dissipatif sur un système quantique [35, 36, 37]. Nous avons également supposé que les fluctuations du bain sont beaucoup plus rapides que le mouvement de l'adatome, ce qui est vrai si nous considérons que l'adatome est beaucoup plus lourd que les particules constituant le bain, mais ce n'est pas un cas général. Il faut pour tenir compte de cet effet remplacer le coefficient de friction par un terme de fonction mémoire permettant de prendre en compte le passé complet de l'adatome. Nous verrons comment dans la suite du fascicule résoudre un tel problème.

# Chapitre 2

## Influence des effets mémoires dans le calcul de la probabilité de saut

### 2.1 Introduction

Les travaux originels de Kramers et les méthodes qui se sont développées plus tard, basées sur les équations de Langevin, Fokker-Planck ou Schmoluchowski, ont démontré que les processus de sauts activés pour un phénomène de diffusion de surface étaient conduits par deux forces, une force frictionnelle qui dissipe l'énergie de la particule dans le bain et une force aléatoire qui provient des fluctuations du bain. Dans la limite des faibles frictions, le processus de diffusion ne peut avoir lieu sans apport extérieur d'énergie pour que la particule puisse franchir la barrière qui sépare les deux puits stables. C'est l'interaction entre l'adotome et le bain qui permet ce transfert d'énergie et c'est ce transfert d'énergie qui empêche ou favorise la diffusion. Dans la limite opposée (friction moyenne ou forte), l'importance de la friction et des échanges rapides d'énergie provoque un déplacement difficile de l'adotome qui se retrouve très vite thermalisé. Néanmoins, le modèle adopté par Kramers souffre d'un défaut particulier : il n'a été traité que dans la limite markovienne. En effet, le paramètre frictionnel ne dépend pas du temps et ces effets mémoires oubliés donnent en fait, quand nous les prenons en compte, une modification des constantes de fuite notamment dans la limite des très faibles frictions. L'équation de Langevin à 1D doit donc être généralisée, et sera notée par la suite GLE : Generalized Langevin Equation, pour prendre en compte ces phénomènes. Elle s'écrit pour la coordonnée  $q$  de l'adotome qui diffuse en étant soumis à une énergie potentielle d'interaction  $E(q)$  :

$$m \ddot{q}(t) + \frac{\partial E(q)}{\partial q} + m \int_0^t \eta(t-t') \dot{q}(t') dt' = F(t) \quad (2.1)$$

Cette équation se réduit à l'équation de Langevin dans l'approximation d'une

friction ohmique, dont l'écriture est une fonction de Dirac en temps :  $\eta(t) = \eta\delta(t)$ . La force aléatoire  $F(t)$  possède les mêmes propriétés que précédemment et est directement reliée à la friction par le théorème de fluctuation-dissipation :

$$\overline{F(t)F(t')} \simeq mk_B T \eta(t - t') \quad (2.2)$$

Pour résoudre ce problème de manière élégante, il est préférable de passer à une description du système complet sous la forme d'un Hamiltonien. La GLE (2.1) est alors réécrite à l'aide de l'Hamiltonien décrivant une particule couplée linéairement à un ensemble discret d'oscillateurs harmoniques représentant les particules du bain de surface. Pour un nombre fini d'oscillateurs, une analyse en modes normaux du système d'équations du mouvement est possible autour de la barrière et permet de déterminer l'expression modifiée du taux de fuite au-dessus d'une barrière parabolique.

## 2.2 Description à l'aide d'un Hamiltonien.

Au lieu de résoudre l'équation phénoménologique (2.1), nous pouvons modéliser celle-ci à l'aide d'un bain harmonique. En effet, Zwanzig [38] a démontré qu'il y a une correspondance immédiate entre la GLE et un Hamiltonien pour lequel la coordonnée de réaction  $q$  de l'adotome qui diffuse est couplée linéairement avec un bain harmonique caractéristique des atomes  $j$  constituant la surface. L'Hamiltonien total s'écrit alors [39, 40] :

$$H = \frac{p_q^2}{2m} + E(q) + \sum_1^N \left( \frac{p_j^2}{2m_j} + \frac{m_j}{2} \left[ \omega_j x_j + \frac{C_j}{m_j \omega_j} q \right]^2 \right) \quad (2.3)$$

où  $(p_q, q)$  représente le moment et la position de l'adotome de masse  $m$ , et  $(p_j, x_j)$  sont les moments et coordonnées du jème oscillateur du bain de fréquence et de masse  $\omega_j$  et  $m_j$ .  $C_j$  couple les oscillateurs du bain à l'adotome et il est aisé de retrouver les équations du mouvement pour les coordonnées  $(p_q, q)$  sous la forme de la GLE à partir de cet Hamiltonien. En effet, les équations du mouvement de Hamilton pour les coordonnées du bain et de l'adotome s'écrivent :

$$\ddot{x}_j + \omega_j^2 x_j = \frac{-C_j}{m_j} q \quad (2.4)$$

$$\ddot{q} + \frac{\partial E(q)}{\partial q} + \sum_{j=1}^N \frac{C_j^2}{m_j \omega_j^2} q = \sum_{j=1}^N C_j x_j \quad (2.5)$$

Pour retrouver une équation similaire à la GLE, il faut d'intégrer la première des équations (2.4) et la remplacer dans la seconde (2.5). Il vient ainsi pour les coordonnées du bain :

$$x_j(t) = x_j(0) \cos(\omega_j t) + \frac{\dot{x}_j(0)}{\omega_j} \sin(\omega_j t) - \int_0^t dt' \frac{\sin[\omega_j(t-t')]}{\omega_j} \frac{C_j}{m_j} q(t') \quad (2.6)$$

Après intégration par partie du dernier terme de l'équation (2.6), la solution  $x_j(t)$  est remplacée dans l'équation (2.5). Nous obtenons alors une équation semblable à la GLE et par identification avec les différents termes de (2.1), nous avons :

$$\begin{aligned} \eta(t) &= \sum_{j=1}^N \frac{C_j^2}{m_j \omega_j^2} \cos(\omega_j t) \\ F(t) &= -\sum_{j=1}^N C_j \left[ \left( x_j(0) + \frac{C_j}{m_j \omega_j^2} q(0) \right) \cos(\omega_j t) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\dot{x}_j(0)}{\omega_j} \sin(\omega_j t) \right] \end{aligned} \quad (2.7)$$

Il est donc tout à fait possible de raisonner non pas sur l'équation de Langevin généralisée mais plutôt sur les équations du mouvement couplant les atomes de surface formant le bain à l'adatom qui diffuse, moyennant ces correspondances. En supposant de plus qu'au temps  $t=0$ , le bain est en équilibre thermique avec l'adatom (condition qui permet de retrouver le théorème de fluctuation-dissipation), Cortes et al. [41] ont démontré que la GLE est la limite continue de l'Hamiltonien du système (bain+adatom). Pour tout temps  $\tau$  fini, le coefficient de friction dépendant du temps peut être développé sous la forme d'une série de Taylor par rapport aux coefficients de couplage  $C_j$  dont les termes successifs sont déterminés à partir de l'Hamiltonien général (2.3). Quand  $\tau \rightarrow \infty$  le modèle écrit sous la forme d'un Hamiltonien tend alors vers la GLE.

## 2.3 Détermination du taux de fuite pour des processus non-markoviens

### 2.3.1 Analyse en modes normaux et fréquence réactive

Le but de ce chapitre est de montrer qu'avec une friction qui dépend du temps et n'est donc plus markovienne, la probabilité de saut d'une particule par-dessus une barrière de potentiel n'est pas fondamentalement modifiée et garde une forme générale extrêmement simple. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de décrire le système non pas de manière phénoménologique comme c'était le cas dans le premier chapitre, mais en terme de couplage direct entre les atomes décrits

par des oscillateurs constituant le bain, et l'adotome qui est censé diffuser. C'est donc une description microscopique du phénomène même si un certain nombre d'approximations seront utilisées pour résoudre analytiquement le problème.

Pour commencer, nous introduisons quelques variables physiques ou notations qui seront utiles par la suite. La densité spectrale des modes du bain  $J(\omega)$  est définie d'après [42] comme :

$$J(\omega) \equiv \frac{\pi}{2} \sum_{j=1}^N \frac{C_j^2}{m_j \omega_j} \delta(\omega - \omega_j) \quad (2.8)$$

A l'aide de cette expression, la friction dépendante du temps (2.7) s'écrit en fonction de la densité spectrale [39] :

$$\eta(t) = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{J(\omega)}{\omega} \cos(\omega t) d\omega \quad (2.9)$$

et nous pouvons calculer la transformée de Laplace du coefficient de friction pour anticiper sur la suite de la méthode.

$$\hat{\eta}(\epsilon) = \int_0^{+\infty} \exp(-\epsilon t) \eta(t) dt = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{J(\omega)}{\omega} \frac{\epsilon}{\epsilon^2 + \omega^2} d\omega \quad (2.10)$$

Pour résumer les premières étapes de ce calcul, rappelons que nous sommes partis d'un Hamiltonien décrivant un ensemble d'oscillateurs couplés et que nous sommes arrivés à réexprimer les équations du mouvement de l'atome attaché à cet Hamiltonien sous la forme de la GLE possédant une friction mémoire et une force aléatoire dont les caractéristiques sont obtenues à partir de toutes les grandeurs physiques intervenant dans l'Hamiltonien. Nous pouvons alors définir une densité spectrale qui permet le passage au modèle continu et réexprimer la friction mémoire en fonction de la densité spectrale. Une solution élégante consiste à effectuer un changement de variables qui permet de travailler dans l'espace des modes normaux pour découpler les équations du mouvement des oscillateurs. De plus, puisque nous sommes intéressés par le flux de particules au niveau du haut de la barrière, l'Hamiltonien du système complet est écrit au moyen de variables réduites  $(x', q')$  pour s'affranchir des masses, et d'un potentiel parabolique faisant intervenir une fréquence imaginaire et permettant une résolution analytique du problème.

Au niveau de la barrière, l'Hamiltonien se réécrit, en tenant compte de l'énergie potentielle de l'atome au point selle  $\Delta E$  :

$$H_0 = \frac{p_{q'}^2}{2} + \Delta E - \frac{1}{2} \omega_C^2 q'^2 + \sum_{j=1}^N \left( \frac{p_j'^2}{2} + \frac{1}{2} \left[ \omega_j x_j' + \frac{C_j}{\omega_j \sqrt{m m_j}} q' \right]^2 \right) \quad (2.11)$$

En réalité, dès que l'atome s'éloigne de la barrière, il faut tenir compte des termes non quadratiques du potentiel (notés  $V_1(q)$ ) et l'Hamiltonien s'écrit de façon générale  $H = H_0 + E_1(q)$ . Mais, au niveau de la barrière, les effets d'anharmonicité étant négligeables, l'Hamiltonien se limite à la partie quadratique  $H_0$ . Nous pouvons alors obtenir une expression se présentant sous la forme d'une somme de  $(N + 1)$  oscillateurs harmoniques non couplés. Il suffit pour cela de diagonaliser la matrice des constantes de force  $\mathbf{K}$  obtenues en dérivant deux fois l'énergie potentielle totale intervenant au niveau de la barrière. L'ensemble des valeurs propres sont les solutions de l'équation séculaire :

$$\det(\mathbf{K} - \lambda^2 \mathbf{I}) = \mathbf{0} \quad (2.12)$$

où la matrice des constantes de force s'écrit :

$$\mathbf{K} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\omega_C^2 + \sum_{j=1}^N \frac{C_j^2}{\omega_j^2 m m_j} & \frac{C_1}{\sqrt{m m_1}} & \frac{C_2}{\sqrt{m m_2}} & \cdots & \frac{C_N}{\sqrt{m m_N}} \\ \frac{C_1}{\sqrt{m m_1}} & \omega_1^2 & 0 & \cdots & 0 \\ \frac{C_2}{\sqrt{m m_2}} & 0 & \omega_2^2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{C_N}{\sqrt{m m_N}} & 0 & 0 & \cdots & \omega_N^2 \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

Le nouvel Hamiltonien dans la base des modes normaux se présente comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques découplés et s'écrit :

$$H_0 = \frac{\dot{\rho}^2}{2} + \Delta E - \frac{1}{2} \lambda_C^2 \rho^2 + \quad (2.14)$$

$$\sum_{j=1}^N \left( \frac{\dot{y}_j^2}{2} + \frac{1}{2} \lambda_j^2 y_j^2 \right) \quad (2.15)$$

où  $\rho$  dénote le mode normal instable de fréquence imaginaire  $\lambda_C$  et  $y_j$  dénote les modes normaux du bain de fréquence  $\lambda_j$ . Chacune des valeurs propres ( $\lambda_C, \{\lambda_j\}$ ) peut alors être déterminée aisément moyennant quelques calculs triviaux. Deux expressions différentes sont déduites de ces calculs, l'une pour la valeur propre associée au mode propre imaginaire décrivant l'adatome et l'autre pour les valeurs propres réelles des atomes du bain. Il vient :

$$\lambda_C^2 = \frac{\omega_C^2}{1 + \frac{1}{m} \sum_{j=1}^N \frac{C_j^2}{m_j \omega_j^2 (\omega_j^2 + \lambda_C^2)}} \quad (2.16)$$

et

$$\lambda_i^2 = \frac{\omega_C^2}{-1 + \frac{1}{m} \sum_{j=1}^N \frac{C_j^2}{m_j \omega_j^2 (\lambda_i^2 - \omega_j^2)}} \quad (2.17)$$

Nous pouvons introduire dans l'expression de  $\lambda_C^2$  la densité spectrale puis la transformée de Laplace du coefficient de friction mémoire calculée au point  $\lambda_C$ . Il vient alors la relation suivante :

$$\lambda_C^2 = \frac{\omega_C^2}{1 + \frac{\hat{\eta}(\lambda_C)}{m\lambda_C}} \quad (2.18)$$

qui prouve qu'au niveau de la barrière, les effets mémoires intervenant dans le coefficient de friction perturbent la fréquence de vibration de l'adatome.

L'avantage d'une telle méthode est que la fréquence du mode instable ainsi que l'élément de matrice qui projette les coordonnées de départ sur ce mode normal peuvent être exprimés en terme de densité spectrale, c'est-à-dire une quantité que nous connaissons en étudiant la dynamique du bain et les termes de couplage entre l'adatome et le bain. Cette équation est la même que la relation trouvée par Grote et Hynes [43] pour leur fréquence réactive  $\lambda_r$  qui, ici, s'assimile donc naturellement à  $\lambda_C$ . La théorie de Grote et Hynes est basée sur l'approche de la GLE et sur l'estimation du mouvement moyen de la particule au voisinage de la barrière. Les calculs de ces auteurs montrent qu'en moyenne, la particule est ralentie par la friction et que, dans le voisinage de la barrière, le mouvement moyen des particules suit une loi amortie en  $\exp(\pm\lambda_r t)$  plutôt qu'une loi en  $\exp(\pm\omega_C t)$  comme nous devrions s'attendre dans le cas d'un mouvement sans friction. La relation calculée entre la fréquence réactive et le coefficient de friction est semblable à celle décrite en (2.18). L'analyse faite par Grote et Hynes reste très intuitive puisqu'en moyenne, la particule ne se déplace pas sur une barrière parfaite dont la fréquence est  $\omega_C$  mais plutôt sur une barrière effective dont la fréquence  $\lambda_r$  est plus faible. Les travaux de Pollak [39] aboutissant aux équations (2.16 - 2.18) apportent une démonstration claire de cette intuition. En effet, au lieu de considérer le mouvement dans la direction  $q$  sujette à la friction et à une force aléatoire, le développement dans la base des modes normaux permet de considérer le bain comme un système imposant une barrière effective renormalisée, dont la hauteur n'a pas changé mais dont la direction (à travers les vecteurs propres et la matrice de passage) et la fréquence imaginaire sont déterminées par le couplage entre le bain et l'adatome décrit par le terme  $\hat{\eta}(\lambda_C)$ .

L'ensemble de cette analyse va nous permettre maintenant de calculer la correction apportée au taux de fuite dans le cas d'une friction mémoire. Pour appliquer ceci, nous revenons à la définition générale du taux de fuite donnée par l'approche TST puisqu nous avons vu précédemment qu'elle reproduisait, à un facteur près, la probabilité de saut dans le cas d'une friction forte ou faible.

### 2.3.2 Calcul du taux de fuite

En suivant la théorie classique des états de transition (TST), le taux de fuite est donné par le rapport entre la fonction de partition de tous les modes du bain au niveau de la barrière et la fonction de partition totale autour du puits d'équilibre. D'après [21], et puisque nous avons supposé que le bain est en équilibre thermique au temps initial, condition nécessaire pour avoir une correspondance entre la GLE et la description hamiltonienne, nous pouvons voir facilement que le taux de fuite est donné par :

$$\Gamma_{A \rightarrow B} = \left[ \prod_{i=1}^N \frac{\omega_i}{\lambda_i} \right] \frac{\omega_A}{2\pi} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.19)$$

Cette expression surnommée TST multidimensionnel prouve que les modes du bain viennent perturber la valeur du taux de fuite 1D. Comme nous nous y attendons avec le TST, la fréquence liée à l'adotome au niveau du point selle n'apparaît pas dans l'expression du taux de fuite. Nous pouvons cependant la faire apparaître en notant que :

$$\det(\mathbf{K}) = -\omega_C^2 \prod_{i=1}^N \omega_i^2 \quad (2.20)$$

et par définition

$$\det(\mathbf{K}) = -\lambda_C^2 \prod_{i=1}^N \lambda_i^2 \quad (2.21)$$

D'après ces deux relations, il est immédiat de trouver le taux de fuite estimé pour une friction mémoire :

$$\Gamma_{A \rightarrow B} = \left[ \frac{\lambda_C}{\omega_C} \right] \frac{\omega_A}{2\pi} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.22)$$

Nous comprenons alors l'influence des effets mémoires dans le calcul des taux de fuite. Plutôt que d'effectuer un calcul de l'ensemble des fréquences du bain, il suffit de connaître la fréquence  $\omega_C$  de l'adotome au-dessus de la barrière lorsqu'elle est encore couplée avec le bain ainsi que sa fréquence renormalisée  $\lambda_C$ . Le bain modifie donc le taux de passage au voisinage de la barrière par l'intermédiaire d'une friction mémoire. Ainsi puisque  $\eta(t) \geq 0$ ,  $\lambda_C$  sera toujours plus faible que  $\omega_C$  et le taux de fuite est diminué par rapport au taux estimé par le TST 1D à cause des effets de friction mémoire. En d'autres termes, la friction a tendance à ralentir le mouvement au niveau de la barrière. Si les effets mémoires ne sont pas pris en compte dans le coefficient de friction ( $\eta(t) = \eta\delta(t)$ ), alors le taux de fuite converge vers celui trouvé par Kramers (1.56).

Etudions à présent les cas limites donnés par cette approche. Dans le cas d'une friction faible,  $\hat{\eta}(\lambda_C) \ll \lambda_C$ , la fréquence renormalisée  $\lambda_C$  est égale à la fréquence

$\omega_C$  au-dessus de la barrière sans perturbation et le taux de fuite est équivalent au taux obtenu avec l'approche TST :

$$\Gamma_{A \rightarrow B}(\hat{\eta}(\lambda_C) \ll \lambda_C) = \frac{\omega_A}{2\pi} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

Les trajectoires pour franchir la barrière ne sont pas perturbées par les collisions avec les atomes du bain. A l'inverse, lorsque la friction devient forte,  $\hat{\eta}(\lambda_C) \gg \lambda_C$ , les trajectoires au niveau de la barrière sont fortement perturbées et la fréquence renormalisée est fortement abaissée par rapport à  $\omega_C$ . Nous retrouvons le résultat donné par Kramers :

$$\Gamma_{A \rightarrow B}(\hat{\eta}(\lambda_C) \gg \lambda_C) = \frac{\omega_C \omega_A}{2\pi \eta} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

Il faut noter que plusieurs interrogations subsistent tout de même dans une telle approche si nous voulons effectuer un calcul exact de ces effets de mémoire. Notamment, pour un ensemble fini d'oscillateurs du bain, il est possible de décrire avec la méthode de l'Hamiltonien le véritable chemin de réaction, donné par les vecteurs propres, suivi par la particule. Mais quel est le nombre de modes du bain minimum à prendre pour que la dynamique du système soit précisément celle décrite par la GLE, qui représente la limite continue de la méthode pour laquelle tous les modes sont représentés par un continuum de fréquences? Cette question reste encore aujourd'hui sans réponse. Voyons maintenant, comment nous pouvons interpréter le taux de fuite dans cette description non markovienne.

### 2.3.3 Interprétation de l'expression du taux de fuite dans le cas d'une friction mémoire : la théorie du rebroussement

#### Cas particulier d'une friction forte : TST multidimensionnel

Le problème général que nous venons de résoudre est celui d'une particule initialement piégée dans un puits de potentiel et qui doit franchir une barrière de potentiel pour passer dans le puits suivant. La décomposition des coordonnées dans la base des modes normaux nous a permis de découpler complètement les deux systèmes en présence (adatome et bain). Ainsi l'énergie totale du système est la somme des énergies  $U_i$  des modes normaux stables  $y_i$  du bain et de l'énergie  $U$  du mode instable  $\rho$ . Il faut souligner que la dynamique des coordonnées  $q$  de la particule au niveau du haut de la barrière est totalement stochastique parce que  $q$  est fortement couplé aux coordonnées stables  $x_j$  du bain et l'atome peut par conséquent franchir et refranchir plusieurs fois la barrière avant d'atteindre l'autre puits. Le comportement de  $\rho$  est au contraire relativement lent et régulier puisqu'il est complètement décorréolé du bain. Une fois la barrière franchie, l'autre

puits sera atteint sans retour possible. Donc la probabilité pour franchir la barrière ne va dépendre que de la valeur de  $U$ . Si  $U \geq \Delta E$ , la particule quitte son puits initial pour aller dans l'autre puits. Si  $U \leq \Delta E$ , la particule se déplace jusqu'à un certain point appelé *point de rebroussement*, avant de repartir vers son puits d'origine. Le taux de fuite vers un autre puits dans la décomposition en modes normaux est alors donné en terme de probabilité par :

$$\Gamma = \int_{\Delta E}^{+\infty} f(U) dU \quad (2.23)$$

sachant que le passage s'effectue avec une probabilité égale à 1 quand l'adotome possède une énergie supérieure à  $\Delta E$  et que nous avons posé  $f(U)dUdt$  la probabilité de trouver l'adotome avec un mode d'énergie instable compris entre  $U$  et  $U + dU$  pendant le temps  $dt$ . Il faut donc connaître la fonction  $f(U)$  représentant les échanges d'énergie entre les atomes du bain et l'adotome qui diffuse pour calculer le taux de fuite. Néanmoins un cas particulier peut être facilement extrait si nous considérons que l'adotome diffusant est constamment thermalisé dans le puits. Cette approximation est applicable quand le couplage dynamique entre le bain et l'adotome est extrêmement fort, permettant une thermalisation complète de l'adotome à chaque fois qu'il quitte la région de la barrière et retourne vers le puits où les modes ne sont plus décorrélés. Par extension nous pouvons considérer que la distribution thermique qui décrit bien le mode de l'adotome dans son puits d'équilibre où tous les modes sont encore couplés est encore vérifiée pour le mode instable au niveau de la barrière bien qu'il soit totalement découplé des modes du bain. De plus au niveau de la barrière, la distribution de Boltzmann peut être factorisée selon les modes stables du bain et le mode instable de l'adotome puisque tous les modes sont découplés. L'intégration par rapport à tous les modes stables donne alors la distribution des coordonnées du mode instable pour une distribution d'équilibre :

$$W_{eq}(\rho, \dot{\rho}) = \left[ \frac{\lambda_C}{\omega_C} \right] \frac{\omega_A}{2\pi k_B T} \exp \left[ -\frac{\frac{1}{2} \dot{\rho}^2 + \Delta E - \frac{1}{2} \lambda_C^2 \rho^2}{k_B T} \right] \quad (2.24)$$

Si l'énergie du mode instable  $U = \frac{1}{2} \dot{\rho}^2 + \Delta E - \frac{1}{2} \lambda_C^2 \rho^2$  est plus petite que  $\Delta E$ , l'adotome atteint un point de rebroussement positionné en  $(\rho_T, \dot{\rho} = 0)$  et repart vers son puits d'origine comme nous avons pu le constater avant. Nous notons  $f_{eq}(U)dUdt$  la probabilité de trouver l'adotome avec une énergie  $U$  comprise entre  $U$  et  $U + \Delta U$  plus petite (c'est-à-dire au niveau d'un point de rebroussement) ou plus grande que  $\Delta E$  (c'est-à-dire au niveau de la barrière) dans l'intervalle de temps  $dt$ . Puisque le jacobien de transformation entre  $(\rho_T, \dot{\rho})$  et  $(U, t)$  est égal à un dans le cas d'un point de rebroussement ou du point selle, nous avons :

$$f_{eq}(U) = \left[ \frac{\lambda_C}{\omega_C} \right] \frac{\omega_A}{2\pi k_B T} \exp \left[ -\frac{U}{k_B T} \right] \quad (2.25)$$

Cette équation donne la probabilité à l'équilibre thermique, dans le cas d'un couplage fort entre adatome et bain dans le puits et, par extension, au-dessus de la barrière de trouver l'adatome à un point de rebroussement ou au niveau de la barrière suivant la valeur de l'énergie du mode instable. Le calcul de (2.23) est alors trivial et il vient :

$$\Gamma = \left[ \frac{\lambda_C}{\omega_C} \right] \frac{\omega_A}{2\pi} \exp \left[ -\frac{\Delta E}{k_B T} \right] \quad (2.26)$$

qui n'est rien d'autre que le taux de fuite calculé précédemment par la méthode multidimensionnelle de l'approche TST. Cette expression diffère du cas à 1D par un facteur  $[\lambda_C / \omega_C]$  décrivant la réduction du taux de fuite liée à la forte friction ressentie par la coordonnée de réaction qui la place dans un équilibre thermique puisque les échanges d'énergie sont alors importants. Cette interprétation était difficile à donner dans la démonstration antérieure. Dans le cas d'une friction forte ou intermédiaire, la fonction  $f(U)$  convergeant vers  $f_{eq}(U)$ , le taux de fuite est calculable analytiquement. Mais, en toute rigueur, pour les frictions relativement faibles, où la thermalisation de l'adatome diffusant n'est pas effective, il faut calculer la valeur de la fonction  $f(U)$  et pour cela il faut connaître la perte d'énergie que subit l'adatome au moment de la diffusion.

### Cas général: détermination des dissipations et fluctuations d'énergie

Lorsque  $U < \Delta E$  la particule rebrousse chemin. Elle retourne donc dans le puits où tous les modes sont couplés et échange de l'énergie avec eux. Soit  $P(U|U')$  la probabilité conditionnelle que le système, délaissant la région de la barrière avec une énergie du mode normal  $U' < \Delta E$ , retourne dans cette même région avec une énergie comprise entre  $U$  et  $U + dU$ . Cette probabilité conditionnelle satisfait l'équation de la balance détaillée. Or, dans le cas où le système n'est pas thermalisé par un couplage fort avec le bain, la probabilité  $f(U)$  dévie d'une distribution boltzmanienne et satisfait à la condition :

$$f(U) = \int_0^{\Delta E} P(U|U') f(U') dU' \quad (2.27)$$

Il faut donc calculer la probabilité conditionnelle dans le cas où la thermalisation de l'adatome n'est pas vérifiée. Rappelons que pour des grandes frictions, le système est fortement couplé dans la région du puits et une grande quantité d'énergie  $U'$  est absorbée par les modes stables du bain pendant la traversée de celui-ci. Le système est alors automatiquement thermalisé et la fonction  $f(U)$  approche à la limite de la région de la barrière une distribution d'équilibre. Par contre dans la limite des faibles frictions, les échanges d'énergie ne sont pas suffisants pour assurer la thermalisation et les écarts par rapport au modèle TST multidimensionnel peuvent devenir conséquents. Pour expliquer ceci, il faut comprendre que l'énergie potentielle  $E(q)$  qui intervient sous une forme quadratique

en haut de la barrière, là où le potentiel est très peu anharmonique, possède en réalité une partie non quadratique  $E_1(q)$  dès que nous nous éloignons de la barrière. Cette partie anharmonique conduit à recoupler tous les modes de l'adotome et du bain au niveau du puits de potentiel permettant ainsi les échanges d'énergie. Les équations du mouvement dans la base des modes normaux s'écrivent en fonction de cette contribution anharmonique :

$$\begin{aligned} \ddot{\rho} - \lambda_C^2 \rho &= -u_{00} E_1' \left( u_{00} \rho + \sum_{i=1}^N u_{i0} y_i \right) \\ \ddot{y}_i + \lambda_i^2 y_i &= -u_{i0} E_1' \left( u_{00} \rho + \sum_{i=1}^N u_{i0} y_i \right) \end{aligned} \quad (2.28)$$

où  $E_1'(x) = \frac{1}{\sqrt{m}} \frac{\partial E_1(x/\sqrt{m})}{\partial x}$  et  $u_{00}, u_{i0}$  sont les éléments de la matrice de passage dont l'expression ne sera pas donnée ici [40]. Le couplage entre les modes stables et le mode instable dans la région du puits est caractérisé par la fonction  $g_i = u_{i0} / u_{00}$ . Résoudre ce système d'équations permet de trouver la probabilité que l'adotome retourne vers la région de la barrière avec une énergie  $U$  sachant qu'au temps initial il était au niveau d'un point de rebroussement avec une énergie  $U'$ . Pour cela, nous développons à l'ordre 0 par rapport à  $g_i$  la première équation du mouvement, puisque nous sommes dans l'approximation d'un couplage faible entre les modes, et injectons la solution dans la seconde équation qui est résolue au premier ordre en  $g_i$ . Cette équation peut s'écrire :

$$\ddot{y}_i + \lambda_i^2 y_i = -g_i F \quad (2.29)$$

où  $F$  est défini comme  $F = u_{00} E_1'(u_{00} \rho)$ . Il est alors immédiat de trouver la solution d'une telle équation mise sous cette forme sachant que la fonction  $F$  dépend du temps. Cette solution pour les modes stables du bain permet d'exprimer le changement d'énergie du mode  $y_i$  lorsque l'adotome effectue sa traversée du puits pendant le temps  $t_p$ . En effet, nous pouvons approcher l'énergie du mode normal  $y_i$  par son énergie au niveau de la barrière :

$$U_i = \frac{1}{2} \dot{y}_i^2 + \frac{1}{2} \lambda_i^2 y_i^2 \quad (2.30)$$

puisque les effets d'anharmonicité sont négligeables dans cette région. Cette énergie est donc une quantité qui dépend des conditions initiales sur les modes stables. Or, ces grandeurs sont parfaitement connues si nous supposons qu'au temps initial le bain est en équilibre thermique ( $\langle y_i(0) \rangle = \langle \dot{y}_i(0) \rangle = 0$ ) et ( $\langle y_i^2(0) \rangle = \langle \dot{y}_i^2(0) \rangle =$  Le calcul de la probabilité conditionnelle  $P(U|U')$  s'effectue sans aucun problème. En effet, puisque l'énergie absorbée par tous les modes stables du bain est égale à la perte d'énergie du mode instable  $\Delta U$ , l'énergie  $U$  du mode instable quand il retourne vers la région de la barrière est donnée par :

$$U = U' - \Delta U + \delta U \quad (2.31)$$

Dans cette équation,  $\Delta U$  représente la perte d'énergie par dissipation avec le bain du mode instable lorsqu'il diffuse et s'exprime comme :

$$\Delta U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N g_i^2 \int_0^{t_p} dt \int_0^{t_p} dt' \cos[\lambda_i(t-t')] F(t)F(t') \quad (2.32)$$

et  $\delta U$  représente le gain d'énergie obtenu par les fluctuations que nous supposons gaussiennes ( $\langle \delta U \rangle = 0$ ) et ( $\langle \delta U^2 \rangle = 2k_B T \Delta U$ ). Ainsi  $\Delta U$  est facilement dérivable puisqu'il s'exprime en fonction de grandeurs obtenues par le modèle de GLE. Et, dans la limite des barrières grandes devant l'énergie thermique, la partie la plus significative de la probabilité conditionnelle  $P(U|U')$  prend la forme :

$$P(U|U') = \frac{1}{\sqrt{4\pi k_B T \Delta U}} \exp\left(-\frac{(U - U' + \Delta U)^2}{4k_B T \Delta U}\right) \quad (2.33)$$

Nous sommes donc en mesure maintenant de calculer la fonction  $f(U)$  et de déterminer le taux de fuite de manière la plus générale qui soit. La probabilité conditionnelle dérivée ici répond à la balance détaillée, donc la fonction  $f(U)$  doit s'écarter très peu de  $f_{eq}(U)$  dès que la hauteur de la barrière est très grande devant l'énergie thermique (hypothèse donnée au départ de ce chapitre). Par conséquent, le taux de fuite s'exprime [40, 44] sous la forme suivante :

$$\Gamma = \frac{\omega_A}{2\pi} f_T \exp\left[-\frac{\Delta E}{k_B T}\right] \quad (2.34)$$

où le facteur de transmission décrit les déviations dues à la friction et s'écrit :

$$f_T = \frac{\lambda_C}{\omega_C} \exp\left[\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dy}{1+y^2} \ln(1 - e^{-\delta(1+y^2)/4})\right] \quad (2.35)$$

Dans cette équation, le paramètre  $\delta$  représente le rapport de la perte d'énergie de l'adotome et de l'énergie thermique de celui-ci ( $\delta = \Delta U / k_B T$ ).

Si  $\delta \gg 1$  le facteur de transmission approche la valeur  $\lambda_C / \omega_C$  et nous retrouvons pour le taux de fuite l'expression (2.26). En effet, dans ce cas, les échanges d'énergie avec le bain sont très importants si bien que le mode instable est parfaitement thermalisé le long du chemin de diffusion vers la barrière et la fonction  $f(U)$  s'écarter alors très peu de  $f_{eq}(U)$ . A l'inverse si  $\delta \approx 1$  ou  $\delta \ll 1$  le facteur de transmission est fortement perturbé par les termes anharmoniques apparaissant lors du mouvement de diffusion. Dans le cas particulier où  $\delta \ll 1$ , nous avons  $\Delta U \ll k_B T \ll \Delta E$ . Les hypothèses pour calculer  $f(E)$  à partir d'un développement au premier ordre de perturbation par rapport au paramètre d'anharmonicité dans les équations du mouvement sont totalement justifiées puisque les pertes d'énergie  $\Delta U$  sont extrêmement faibles. Le taux de fuite tend vers la limite calculée dans le cas des faibles frictions par Kramers. Sinon ( $\delta \simeq 1$ ), il faut utiliser la formule donnée par (2.34) pour calculer la probabilité de saut et estimer le facteur de transmission. Bien que ce traitement microscopique des effets

mémoires nous fait comprendre la physique sous-jacente à prendre en compte lorsqu'un adatome diffuse, il faut constater que la probabilité de diffuser s'écarte peu de l'expression de type Arrhénius donnée par le modèle TST.

Depuis les travaux de Pollak, le comportement du taux de fuite en fonction du temps a été abondamment étudié. Selon le type de friction mémoire envisagée, Reigada et al.[45] ont démontré l'existence de différents types de modes pour le taux de fuite. Dans le cas d'une friction mémoire exponentielle, trois modes distincts apparaissent selon la valeur des paramètres du problème. Si la friction  $\eta$  est petite, la faible dissipation est responsable d'une variation extrêmement lente de l'énergie et par conséquent, d'un passage répété de part et d'autre de la barrière avant que la particule ne soit définitivement piégée dans l'un des deux puits. Le comportement du taux de fuite est alors oscillant et lentement décroissant jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre. Dans le régime de forte dissipation,  $\eta$  grand, deux modes totalement opposés entrent en jeu selon la valeur du temps  $\tau$  de corrélation des fluctuations (ou encore le temps de décroissance de la friction mémoire). Dans le premier cas,  $\eta^{-1}/\tau < 1$ , le coefficient de fuite diminue lentement et continûment. Ce régime correspond à celui trouvé par Kramers et d'autres auteurs dans la limite markovienne pour des hautes frictions. La particule perd alors rapidement son énergie et ne passe la barrière qu'au plus une fois avant d'être piégée dans un puits. A l'inverse,  $\eta^{-1}/\tau > 1$ , le système se trouve dans un mode dit de cage [46] pour lequel le comportement du système est à nouveau oscillant mais avec une fréquence caractéristique d'un potentiel effectif dit potentiel de cage et non pas avec une fréquence propre du système comme dans le cas de la faible dissipation. Si maintenant la friction mémoire n'est plus exponentielle mais oscillante, le mode de cage n'apparaît plus. A température faible, celui-ci laisse sa place à un mode de type escalier où le retour à l'équilibre du taux de fuite s'effectue selon une succession de paliers séparés par des marches dont toutes les longueurs s'expriment en fonction des paramètres du problème [45]. Le mode d'escalier apparaît lorsque les oscillations dans le coefficient de friction sont importantes et que la particule ne peut franchir la barrière qu'au plus une seule fois. En fait ce comportement en escalier s'interprète relativement facilement. Dans cette limite, certaines particules ne possèdent pas l'énergie suffisante pour traverser la barrière à un temps donné mais peuvent acquérir cette énergie plus tard grâce au couplage avec les modes du bain. Les passages de la barrière sont donc conditionnés par les périodes des oscillations du coefficient de friction et expliquent ainsi le comportement sous la forme d'escalier du taux de fuite. Soulignons également, à titre indicatif, l'existence de théories qui prennent en compte à la fois la mémoire et la dépendance de la friction sur la position de l'adotome. Ces travaux ont été développés par Wahnström et sont basés sur une approche de Zwanzig-Mori en introduisant un couplage non-linéaire entre l'adotome et la surface [47, 48]. Le but de cette approche est de définir les domaines de validité de l'équation de Fokker-Planck lorsque le mouvement d'un adotome est couplé aux modes de phonons du bain. Deux idées essentielles sont alors rete-

nues. D'une part, si l'adatom est de la même espèce que les atomes du substrat, l'équation de Fokker-Planck est valable si nous prenons correctement en compte la dépendance en position du coefficient de friction. Par contre si l'adatom est beaucoup plus léger que les atomes du substrat, cette approche n'est plus licite et certaines approximations de départ doivent être changées.

### 2.3.4 Diffusion quantique

L'étude que nous venons de mener néglige complètement le comportement quantique de la particule susceptible de diffuser. Ces effets quantiques sont bien entendu de bien moindre importance que les autres effets lorsque la masse des particules est grande mais peuvent conduire à des observations spéciales pour des particules de faible masse comme l'hydrogène ( $H$ ). Ainsi, des théories parallèles totalement quantiques ont vu le jour pour prendre en compte ces effets nouveaux et il nous semble important de les mentionner, sans entrer dans les détails puisque le caractère quantique des particules que nous envisagerons par la suite n'influence pas ou très peu la diffusion de celles-ci. Pour des systèmes fortement quantiques tels que l'atome  $H$ , des mesures expérimentales par FEM (microscopie à effet de champ) effectuées par Gomer et al. [49, 50] ont montré l'existence d'une transition dans le comportement du coefficient de diffusion ( $D$ ). En effet, lorsque la température diminue,  $D$  passe successivement d'un régime activé thermiquement à un régime indépendant de la température que les théories classiques de diffusion ne peuvent pas interpréter. Pour expliquer cette transition, il est clair que la faible masse de l'atome  $H$  et donc les effets quantiques sous-jacents doivent être prépondérants. Or de façon générale, la diffusion quantique de l'atome  $H$  diffère suivant les interactions atome-surface, le taux de recouvrement en  $H$  et la température. Et jusqu'à présent, trois mécanismes ont été proposés pour interpréter le mouvement diffusif de  $H$  en fonction de la température [51, 52]. A basses températures, la diffusion peut apparaître par transition tunnel d'un puits à un autre. Lorsque la température augmente, l'atome est alors localisé dans un site d'adsorption et la diffusion a lieu par sauts successifs non corrélés de puits en puits. Enfin, pour les très hautes températures, les sauts deviennent corrélés et l'atome se comporte comme un fluide. Les deux derniers concepts peuvent être démontrés par des théories classiques mais l'origine de la première est totalement quantique. Il a donc fallu bâtir de nouvelles théories pour étudier la diffusion quantique d'un adatom dont deux essentiellement ont émergé. La première consiste à décrire le mouvement de l'adatom d'un point de vue quantique en incluant le couplage avec un bain thermique (les phonons du substrat) soit comme une perturbation, soit par renormalisation dans des modèles à une [53] ou plusieurs bandes [54]. La deuxième méthode considère la diffusion quantique comme une réaction chimique avec le développement de la méthode des états de transition à la limite quantique [55]. A cause de la mise en oeuvre difficile de telles techniques, ces dernières supposent un substrat rigide ce qui va à l'encontre

de la définition même de la diffusion qui résulte de l'interaction entre adatome et phonons du surface. Donc, l'influence des mouvements des atomes de surface a été étudiée par une méthode TST simplifiée et plus récemment par une approche par paquet d'onde [56]. Cette deuxième méthode reste tout de même très peu performante puisqu'elle ne permet pas de décrire le régime où  $D$  est indépendant de la température et où la délocalisation des adatoms joue un rôle clé.

Récemment une méthode plus générale a été mise en oeuvre pour permettre d'interpréter tous les effets montrés par le coefficient de diffusion que ce soit à basses ou à hautes températures [57]. La diffusion de l'atome  $H$  sur le Cu a été étudiée en utilisant une approche par une équation cinétique quantique. Le mouvement de l'atome d'hydrogène provenant pour une partie du couplage dynamique avec les phonons de surface est décrit dans un modèle de bandes multiples qui inclut les effets de cohérence par le biais d'un formalisme de distributions de Wigner. Dans une telle description, le coefficient de diffusion se sépare alors en deux contributions distinctes. L'une, incohérente, est liée aux transitions dans les éléments de la matrice tunnel par création ou annihilation d'un phonon et l'autre, cohérente, explique comment le déphasage dû aux fluctuations que subit l'adatom par suite des échanges d'énergie avec le bain de phonons limite son mouvement. Deux sortes de processus peuvent donc exister, soit des transitions induites par les phonons soit des fluctuations induites par ces mêmes phonons. A température faible, les effets quantiques permettent une délocalisation de l'adatom et l'apparition de cohérences entre les états quantiques localisés dans les différents sites. En dépit de la faiblesse de ces effets, les auteurs démontrent que ceux-ci ne sont plus négligeables en-dessous d'une certaine température. Par conséquent, le déphasage induit par les phonons de surface contribue majoritairement à  $D$  aux faibles températures et entre ainsi en compétition avec les contributions d'activation thermique qui pour cette limite sont plus faibles. La partie incohérente du coefficient de diffusion donne une contribution majoritaire pour les hautes températures où la diffusion se comporte comme un processus activé thermiquement.

### 2.3.5 Rôle des sauts multiples dans la diffusion de surface

Le rôle des doubles sauts dans la diffusion de particule sur une surface a été d'abord étudié dans les théories classiques par Voter et Doll [58] et l'extension à des systèmes quantiques a été donnée par Wahnström [59, 60]. Voter et Doll [58] ont montré que, pour les atomes lourds, les doubles sauts sont trop peu fréquents pour contribuer de manière significative au coefficient de diffusion. Pourtant, des calculs quantiques sur des modèles de basse dimensionnalité [59] ont démontré, que dans le cas de la diffusion d'hydrogène, les doubles sauts sont importants dès que les températures sont élevées. La différence entre l'atome  $H$  et les atomes lourds provient évidemment de la masse. L'atome  $H$  se déplace plus rapidement et transfère plus d'énergie au réseau. Par conséquent, il peut effectuer des doubles

sauts plus fréquemment. Considérons à présent le développement de ces investigations en partant d'abord de l'atome  $H$ .

### Diffusion de l'atome $H$ par sauts multiples

Dans les années 1990, Zhang et al. [61] ont analysé la diffusion de l'atome  $H$  sur une surface de Ni(100) de manière classique, en choisissant une gamme de températures où le mouvement est gouverné par des sauts classiques. La technique employée par les auteurs suit celle utilisée par Voter et Doll mais est appliquée à un atome léger. Les fonctions de corrélation flux-flux et flux-position permettent de simuler les sauts d'atomes d'un puits à un autre et de déterminer les taux de fuite ainsi que les coefficients de diffusion. La méthode numérique utilisée pour estimer les fonctions de corrélation est basée sur un échantillonnage Monte-Carlo des particules passant par le point selle. Elle a l'avantage d'être beaucoup plus rapide que la dynamique moléculaire étant donné les temps de transition dans chaque puits. La trajectoire des particules est suivie sur de grandes distances pour permettre de prendre en compte les phénomènes de rebroussement dans la région du point selle. Le rôle des vibrations et des fluctuations du réseau est analysé avec précision dans cette étude. Les écarts par rapport à la valeur du coefficient de fuite donné par l'approche TST sont importants parce que le modèle TST ne permet pas de prendre en compte le retour de l'atome dans son puits de départ.

Une conclusion utile pour la suite de ce travail peut être tirée à partir de l'article de Zhang. En effet, les écarts entre les valeurs du taux TST et du taux exact varient énormément en fonction de la température (de 25% à 200K jusqu'à 76% à 400K) sans pour autant être plus importants que les erreurs causées par les incertitudes liées au potentiel utilisé. Nous pouvons donc dire que le modèle TST peut jouer un rôle extrêmement utile dans l'analyse de la mobilité des atomes en surface. L'étude des sauts multiples montre que le taux de fuite dans ce cas est en général d'un ordre de grandeur plus faible que celui généré par les sauts simples, mais cette constatation n'implique pas nécessairement que les sauts multiples n'affectent pas les processus de migration. En effet, dans le calcul du coefficient de diffusion total  $D$ , il faut inclure la valeur de la longueur du saut. Et l'auteur démontre qu'à 400K pour l'atome  $H$ , le coefficient  $D$  est multiplié par trois par rapport à la valeur estimée avec les sauts simples lorsque les sauts multiples sont inclus bien que ces derniers possèdent une probabilité d'existence faible.

Ces conclusions sont contraires à celles données dans des études antérieures [58] où le calcul du coefficient de diffusion donnait comme majoritaire la contribution des sauts entre puits plus proches voisins pour un adsorbat diffusant sur un substrat de masse comparable. Nous pouvons comprendre, que dans ce cas précis, le taux de transfert d'énergie de l'adsorbat vers le bain est rapide et que l'adsorbat perd rapidement son énergie avant d'avoir pu effectuer des longs sauts. Afin d'avoir une description précise de l'influence de ces transferts d'énergie sur la longueur des sauts, nous allons à présent évaluer l'expression du taux de fuite

par sauts multiples à l'aide du même formalisme de la GLE que celui développé depuis le début de ce fascicule.

### Evaluation de la probabilité de sauts multiples

La théorie de Kramers peut être utilisée pour calculer la probabilité pour un adatome de diffuser par sauts multiples et non pas uniquement par sauts simples entre sites voisins. La volonté d'évaluer cette probabilité dans un cas classique provient des travaux expérimentaux de Linderoth et al. [62] traduisant la diffusion d'atomes de Pt sur des surfaces de Pt reconstruites. Ceux-ci conduisent à des conclusions où la diffusion par doubles sauts, est la contribution majeure du taux de diffusion total et suit une loi d'Arrhénius. Plusieurs résultats théoriques ont déjà été développés pour l'expression du taux de déplacement par sauts multiples [63, 64] pour tenter d'interpréter ces nouvelles expériences et nous nous proposons de présenter les résultats de Pollak [65]. Ces derniers démontrent que l'énergie d'activation supplémentaire nécessaire pour effectuer les doubles sauts est prédite dans la théorie de diffusion activée de surface. Nous nous limitons volontairement à la diffusion à une dimension mais le lecteur intéressé pourra consulter la référence [65] et celles se trouvant à l'intérieur pour la généralisation à la théorie multidimensionnelle.

Le point de départ de la théorie à 1D est la GLE (2.1) décrivant l'évolution temporelle de la particule qui diffuse. Nous connaissons déjà les différents régimes de diffusion suivant la valeur du coefficient de friction, c'est-à-dire suivant les échanges d'énergie bain-adatome. Dans le régime de diffusion d'énergie (faible friction), la probabilité que l'énergie de la particule passe de  $U$  à  $U'$  est une gaussienne donnée par (2.33), équation que nous réécrivons en unité  $(k_B T)^{-1}$  [22, 40] comme :

$$P(\varepsilon|\varepsilon') = \frac{1}{\sqrt{4\pi\delta}} \exp\left(-\frac{(\varepsilon - \varepsilon' + \delta)^2}{4\delta}\right) \quad (2.36)$$

Le paramètre de perte d'énergie  $\delta$  est l'énergie moyenne, donnée par (2.32) dans la limite des faibles frictions, que la particule perd dans le bain en passant d'un puits à l'autre. Or, la probabilité de saut  $p_j$  est définie comme la probabilité qu'une particule initialement dans le puits 0 s'échappe et soit piégée dans le  $j^{\text{ème}}$  puits à la distance  $jl_0$  du puits initial. D'après [28, 63], le taux de particules  $\Gamma_j$  ( $j \neq 0$ ) piégées dans le  $j^{\text{ème}}$  puits par unité de temps est donné par la différence entre les flux de transmission entrant dans le puits  $j$  et sortant de celui-ci, intégrée sur l'ensemble des longueurs de sauts possibles. Et, dans le cas d'un potentiel périodique, la détermination de la probabilité de saut  $p_j$  peut s'effectuer dans l'espace de Fourier. La méthode de résolution donnée dans l'appendice de l'article [66] permet d'exprimer analytiquement  $p_j$  qui ne dépend alors que du paramètre

$\delta$  et qui s'écrit :

$$p_j \equiv -\frac{\Gamma_j}{\Gamma_0} = -\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} dk \sin^2 \left( \frac{k}{2} \right) \cos(jk) \exp(f(k)) \quad (2.37)$$

avec

$$f(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \frac{1}{\tau^2 + \frac{1}{4}} \times \ln \left[ \frac{1 - \exp\left(-2\delta\left(\tau^2 + \frac{1}{4}\right)\right)}{1 + \exp\left(-2\delta\left(\tau^2 + \frac{1}{4}\right)\right) - 2 \exp\left(-\delta\left(\tau^2 + \frac{1}{4}\right)\right) \cos(k)} \right] \quad (2.38)$$

où  $\Gamma_0$  (négatif) représente le taux de particules sortant du puits situé en 0. Pour des fortes pertes d'énergie,  $\delta \gg 1$  l'expression pour  $f(k)$  peut être simplifiée et nous arrivons après des calculs assez lourds, à l'expression suivante pour la probabilité de saut :

$$p_{j+1} = p_{-(j+1)} \simeq \frac{j^{-\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi\delta}} \exp\left(-\frac{j\delta}{4}\right) \quad (2.39)$$

Ainsi pour des faibles frictions et pour une forte perte d'énergie, la distribution de particules diffusantes est une distribution thermique, l'énergie d'activation étant directement reliée à la perte d'énergie de la particule avec le bain lorsque celle-ci passe d'une barrière à l'autre. Nous pouvons également exprimer le rapport des sauts  $P_{j,i}$  donnant l'importance d'un saut de longueur  $j$  par rapport à un saut de longueur  $i$  :

$$P_{j,i} \equiv \frac{p_j}{p_i} = (j-i)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{(j-i)\delta}{4}\right) \quad (2.40)$$

Cette probabilité nous permet de savoir comment jouent les sauts multiples ( $j > 2$ ) par rapport aux sauts simples ( $i = 1$ ). Lorsque la friction n'est pas trop faible, la perte d'énergie est indépendante de la température et le rapport des probabilités entre sauts simples et sauts multiples suit une loi d'Arrhénus, résultat conforté par l'estimation expérimentale de ce taux par Linderoth [62]. La perte d'énergie dépend tout de même du couplage entre les modes puisque, plus le couplage est fort (friction forte), plus la perte d'énergie est grande et plus la probabilité de sauts multiples devient faible. Cette théorie ne s'applique donc qu'à des particules ayant une masse importante puisque le couplage avec le bain doit être faible et la perte d'énergie que subit l'adotome suffisamment large (de l'ordre ou supérieure à  $k_B T$ ) pour pouvoir considérer une distribution thermique de particules. Pour le cas particulier de la diffusion d'atomes de Pt sur une surface reconstruite de Pt, le rapport  $P_{2,1}$  atteint des valeurs de l'ordre de 10% à  $T = 375K$  montrant que les processus de diffusion par sauts multiples ne sont pas négligeables dans ces échelles de température.

D'autres applications et travaux théoriques justifient également la prise en compte des sauts multiples dans les théories de diffusion. C'est le cas par exemple de Dobbs et Doren qui [24] ont expliqué la diffusion de la molécule CO adsorbée sur une surface de Ni(111) par un calcul de dynamique moléculaire. Les écarts par rapport au modèle TST s'étant avérés trop importants, ces auteurs ont calculé les fonctions de corrélation des vitesses ainsi que les trajectoires de chacune des molécules. A  $200K$ , les fonctions de corrélation montrent que chaque molécule a tendance à effectuer de longs sauts le long d'une ligne de sites stables (sites au-dessus des atomes de Ni pour ce système) et que l'amplitude de ces sauts dépend essentiellement de la symétrie du cristal. En effet, la présence de défauts de surface ou d'autres molécules coadsorbées diminue fortement la longueur des sauts car elle a pour conséquence de dévier légèrement la molécule de son chemin de diffusion optimum et de la stopper plus rapidement dans un site donné. Il faudrait augmenter la température de façon significative pour voir l'influence des mouvements du réseau sur ces longs sauts, la conséquence de ceux-ci étant d'augmenter d'un ordre de grandeur le préfacteur intervenant devant le coefficient de diffusion. Ce comportement de diffusion multiple n'est observé, là encore, que dans le cas de faibles frictions, c'est-à-dire quand le couplage dynamique entre la surface et la molécule est faible. D'autres systèmes présentent également ce même genre de comportement mais tous concernent en général des self-diffusions [67, 68, 69].

### 2.3.6 Rôle des défauts de surface et de la diffusion collective

Pour terminer ce premier chapitre, il reste à étudier le rôle des défauts de surface dans la diffusion des adsorbats. En effet, puisque le but de ce travail est d'étudier l'auto-organisation d'atomes déposés sur une surface, nous ne pouvons en aucun cas ignorer l'existence de marches, de lacunes ou de coins sur les surfaces expérimentales qui peuvent engendrer de grandes différences dans les observations et les interprétations physiques. En général, les surfaces métalliques présentent plutôt une forte densité de marches monoatomiques qui sont créées naturellement pendant l'élaboration des surfaces à cause des contraintes élastiques existantes qu'il faut compenser. Nous ne donnerons pas ici toute l'information concernant ces défauts car nous y reviendrons plus en détail par la suite.

La diffusion sur des substrats à marches a été étudiée de façon intense à la fois expérimentalement [70] et théoriquement [71, 72]. Ces études révèlent que les marches, dans la majeure partie des cas, changent de manière significative les valeurs du coefficient de diffusion des adatoms par rapport à la surface parfaite. D'un point de vue microscopique, ceci s'explique par l'existence d'un effet de marche sur le potentiel d'interaction ressenti par un adatome, dit effet Schwoebel, [73] qui se traduit par l'apparition d'une barrière importante en haut de la marche

et d'un puits profond en bas de la marche d'une surface métallique. Le rôle de cette barrière et de ce puits est de ralentir ou d'accélérer la diffusion lorsque la particule en mouvement traverse le défaut. Plusieurs études théoriques ont été menées à bien pour tenter d'exprimer le coefficient de diffusion de manière analytique mais aucune n'a réellement abouti. Ceci est dû à la grande difficulté à traiter l'influence du défaut sur les processus de diffusion. En effet, si une étude basée sur l'équation de Langevin est mise en oeuvre comme précédemment, il faut alors intégrer, en plus de la diffusion sur les terrasses du substrat, la friction dynamique imposée localement par le défaut en incluant les nombreux processus tels que les phénomènes d'échange entre l'adotome et les atomes de la marche que personne ne sait encore parfaitement traiter. Il faut donc se résoudre à utiliser des méthodes numériques comme la dynamique moléculaire et nous nous baserons sur ces résultats pour analyser la diffusion des adatoms au voisinage d'un défaut.

Les études expérimentales de diffusion sur des surfaces à marches métalliques [70, 74, 75] suggèrent que la diffusion d'adatoms métalliques est beaucoup plus rapide le long de ces défauts de surface que sur les terrasses planes. Dans une étude expérimentale, Wang et Ehrlich [76] ont corroboré ces premières observations et ont montré l'existence d'un phénomène d'échange entre l'adotome voulant descendre la marche et un atome de marche, phénomène qui semble beaucoup plus favorable selon eux qu'une diffusion par activation thermique limitée par la barrière de potentiel. Le traitement analytique de la diffusion dans une marche ne peut pas prendre en compte ces phénomènes trop nombreux et trop complexes encore, et doit donc partir d'un modèle simplifié. Dans un papier récent, Gomer [71] examine l'influence de défauts, qui d'un point de vue énergie potentielle attirent ou repoussent des adsorbats sans interaction latérale ou au contraire soumis à de fortes interactions latérales répulsives, sur la diffusion parallèle ou perpendiculaire à ceux-ci. Les sites de marche, selon que la marche attire ou repousse les atomes, lient ces adatoms plus ou moins fortement que les sites de terrasse si bien qu'ils ont besoin d'une énergie d'activation supplémentaire pour ressortir du défaut. Gomer montre par dynamique moléculaire que la constante de diffusion est plus importante parallèlement aux marches mais que les adatoms éprouvent beaucoup plus de difficulté à sortir des puits de marche quand ceux-ci sont attractifs. Il reste cependant à introduire dans ces études la distortion possible du réseau, mise en évidence expérimentalement [74, 77], qui existe au niveau des puits de marches et qui entraîne certainement une accélération des atomes au niveau de la marche lorsqu'ils diffusent parallèlement à celle-ci. L'influence des coins ou des lacunes (défauts ponctuels) a également été étudiée très récemment par dynamique moléculaire [78]. La conclusion la plus déroutante de cette étude est qu'elle montre que le mécanisme de diffusion le plus favorable au niveau des défauts ponctuels n'est pas comme nous pouvions nous y attendre un phénomène de saut, mais plutôt un phénomène d'échange. Il faut souligner cependant que la compréhension de cet échange n'est pas claire sauf peut-être dans le cas d'une homoépitaxie métallique [79] et qu'il faudra répondre à quelques interrogations

concernant le rôle des électrons favorisant ou non cet échange. Toutes ces études mettent donc en avant l'influence des défauts sur la diffusion et toutes prennent en compte des lois de type Arrhénius pour calculer des taux de fuite avec un préfacteur paramétrique. Nous garderons à l'esprit cette remarque pour ce qui va suivre plus tard dans la mise en place du programme informatique de cinétique de croissance.

L'analyse de la diffusion collective, c'est-à-dire lorsque l'atome diffusant est en interaction avec des atomes voisins adsorbés également sur la surface, n'a pas à notre connaissance fait l'objet d'une description détaillée et approfondie. Toutes les études menées pour étudier le coefficient de diffusion d'un adsorbant soumis à un mouvement thermique en présence d'autres adsorbats font appel à ces mêmes lois d'Arrhénius ou encore à des lois de type équations maîtresses très simplifiées pour rester analytique [80]. Il ne nous semble pas crucial dans ce fascicule de développer une telle analyse. L'influence des voisins de surface est en général prise comme une contribution supplémentaire dans la barrière de diffusion de l'adotome mais qui ne modifie pas le préfacteur devant l'exponentielle. Ces conclusions sont tout de même à prendre avec précaution puisque la présence d'autres adsorbats devrait en toute logique modifier l'entourage dynamique ressenti par l'adotome en mouvement. Tenter l'analyse complète de la dynamique en présence de voisins d'un atome qui diffuse était hors de portée dans ce mémoire pour des questions de temps. Nous nous contenterons donc, dans l'analyse numérique sur les phénomènes de diffusion de surface présentée dans la partie suivante, d'ajouter un terme de potentiel dans le facteur exponentiel de la loi d'Arrhénius puisque cet ajout permet de retrouver les comportements globaux d'adsorbats en diffusion.

## 2.4 Conclusion

Ces deux chapitres ont eu pour ambition de faire une revue sur les différents travaux effectués sur le mouvement diffusif d'un adotome sur une surface. Pour conclure nous allons rappeler les différents résultats. Kramers a été le premier à étudier la dépendance du taux de fuite d'une particule par rapport à la force de friction que la surface lui imposait. Lorsque la friction est faible, c'est-à-dire que la dissipation d'énergie sur les atomes du bain est faible, le phénomène limitant le taux de fuite est le transfert d'énergie du bain vers la particule. Le taux est alors proportionnel à la constante de friction  $\eta$ . Dans la limite de la diffusion spatiale, la friction est suffisamment forte pour que le transfert d'énergie du bain à la particule ait lieu très rapidement pour maintenir en équilibre thermique la particule qui s'échappe. Le taux, dans ce cas, est limité par le mouvement spatial lent de la particule à travers la barrière et pour les fortes frictions est inversement proportionnel à  $\eta$ . Malheureusement, les travaux de Kramers n'ont pas permis de trouver une expression uniforme pour le taux de fuite s'appliquant à la fois en friction faible et forte. Nous pouvons toutefois écrire la probabilité de saut sous

la forme adaptée suivante :

$$\Gamma = \kappa\mu\Gamma_{TST} \quad (2.41)$$

où  $\kappa$  représente le phénomène de diffusion d'énergie et  $\mu$  le phénomène de diffusion spatiale. Lorsque le taux de friction est faible,  $\kappa$  est beaucoup plus petit que l'unité tandis que  $\mu$  vaut un. A l'inverse, si le taux de friction est important, alors c'est cette fois-ci  $\mu$  qui prend une valeur inférieure à l'unité et  $\kappa$  est égal à un. Concernant la longueur du saut de diffusion, il est également bien clair que dans le cas d'un régime de diffusion d'énergie, la longueur du saut peut devenir plus importante que la distance séparant deux puits adjacents dans une vallée de diffusion. Ceci n'est pas le cas dans le régime de diffusion spatiale. Signalons également qu'en toute rigueur, la barrière de potentiel intervenant dans le terme exponentiel ne doit pas prendre en compte les variations d'énergie interne du système mais plutôt ses variations d'énergie libre, remarque qui aura de l'importance si la surface sur laquelle diffuse l'adatom est sujette à un désordre marqué.

Les travaux de Kramers ont été étendus plus récemment au cas de la friction mémoire (c'est-à-dire dans la limite non-markovienne) sans que le problème d'obtenir une théorie unifiée entre les deux limites de friction ne soit résolue. Ce n'est que depuis quelques années avec les travaux de Pollak, Grabert et Hänggi que ce problème a été partiellement résolu en présence d'une friction mémoire. Ces auteurs ont utilisé la représentation hamiltonienne de l'équation de Langevin généralisée décrivant le mouvement de la particule. En transformant l'Hamiltonien en modes normaux au niveau de la barrière de potentiel, et en utilisant une théorie de perturbation, ils ont su passer outre l'estimation du nombre de rebroussements que peut effectuer une particule par-dessus une barrière de potentiel. Le développement en mode normal instable pour la particule, découplé totalement des modes du bain, a permis d'éliminer ce phénomène et d'estimer les pertes d'énergie moyennes dans le bain de la particule lorsqu'elle traverse la région de la barrière. Une expression analytique a même été obtenue pour un chemin de diffusion à 1D et pour une forme de barrière parabolique grâce à une estimation du travail total effectué par les atomes du bain sur le mode normal instable. Tous ces travaux ont eu pour but de comprendre réellement la physique exacte sous-jacente au problème de diffusion. Les détails inhérents à de telles méthodes pour déterminer la forme du préfacteur ne sont pas nécessairement utiles à partir du moment où la hauteur de la barrière à franchir par l'adatom est nettement supérieure à l'énergie thermique que possède celui-ci. En effet, dans ce cas précis, le terme exponentiel est clairement prédominant sur le préfacteur et ce, quelle que soit l'hypothèse dans laquelle le système se trouve. Il est donc certain que dans un calcul numérique plus ambitieux, même si le préfacteur peut jouer un rôle, c'est essentiellement le terme exponentiel qui va dicter sa loi.



**Troisième partie**  
**Modèles Numériques**

# Chapitre 1

## Historique des simulations numériques de croissance

### 1.1 Introduction

La modélisation de la croissance est fondamentale puisqu'elle permet d'une part de confirmer les expériences effectuées par jet atomique, et d'autre part, d'analyser les phénomènes microscopiques responsables de l'apparition d'un mode de croissance particulier. Enfin, elle possède un caractère prédictif. Au début de ma thèse, plusieurs modèles existaient déjà mais restaient relativement peu élaborés car paramétrés. Le but de ce travail a donc été d'élaborer un modèle de cinétique de croissance différent et faisant intervenir des paramètres basés sur une description physique des processus à l'échelle atomique. En particulier, nous avons essayé de comprendre le processus de diffusion, essence même de la croissance, par le biais des théories de la diffusion développées dans le chapitre précédent. Avant de décrire complètement l'algorithme et les avantages et inconvénients de notre programme de croissance, il nous semble important de retracer dans les grandes lignes les étapes qui nous ont amenés à le construire.

### 1.2 Les simulations numériques de croissance

#### 1.2.1 Le modèle DLA : Diffusion Limited Aggregation

Les structures formées lors de croissances hors équilibre telles que l'agrégation ou la croissance dendritique de cristaux, ont connu un grand engouement dans les années 1980 car elles montraient un caractère fractal marqué. Cet engouement dépassait largement le domaine de la science des surfaces puisque nous retrouvons les fractales dans un nombre important de domaines différents allant de la biologie (formes aléatoires des bactéries), à la chimie (études de colloïdes) ou encore l'électronique (claquage diélectrique). Le premier modèle permettant d'interpréter et

de comprendre les phénomènes à l'origine de l'apparition de telles structures est le modèle d'agrégation limitée par la diffusion (DLA) (figure 1.1). Dans ce modèle développé par Witten et Sander [81], les particules diffusant aléatoirement sur la surface viennent se coller de manière irréversible à îlot ou cluster en pleine croissance, c'est-à-dire qu'une fois attachées à l'îlot, elles ne peuvent plus repartir et diffuser à nouveau. Le phénomène limitant la formation du cluster est donc la diffusion des particules qui alimentent sa croissance. Pratiquement, nous fixons une particule qui va servir de centre de nucléation (le noyau) pour le cluster et une autre particule diffuse sur un plan jusqu'à se coller au noyau. Une fois que l'agrégation a eu lieu, une autre particule est placée au hasard sur la surface et diffuse vers le cluster pour s'y agréger dans une position donnée et ainsi de suite. Le fait que l'agrégation soit parfaitement irréversible et aléatoire donne donc au cluster une géométrie dendritique où aucune longueur caractéristique n'apparaît.

En effet, les terminaisons de chaque branche du cluster croissent beaucoup plus vite que les parties internes de ces branches car les atomes diffusants sont capturés essentiellement par les extrémités, avant même d'atteindre une position plus profonde dans le cluster. Ainsi, la fonction de corrélation des densités  $\rho(r)$  à l'intérieur du cluster est une loi invariante en puissance de  $\mathbf{r}$  quelle que soit la taille de celui-ci [81] de la forme :

$$\langle \rho(r' + r) \rho(r') \rangle \sim r^{D_f - d} \quad (1.1)$$

où  $d$  est la dimensionnalité du problème et  $D_f$  caractérise la dimension fractale non entière de la structure construite.

La dimension de ce cluster généré par la simulation DLA devient donc non entière et typique d'une géométrie fractale. Elle atteint pour une surface une valeur de l'ordre de 1.7 au lieu de 2. Le modèle DLA a connu un grand succès par sa capacité à reproduire des formes *naturelles* et surtout il a permis, en introduisant les notions d'invariance d'échelle inhérentes aux fractales, d'introduire ce concept de fractal à la physique alors qu'il n'était, jusque là, qu'un objet purement mathématique. Ce comportement a été généralisé à d'autres dimensions par les travaux de Meakin [82]. Néanmoins ce modèle possède des défauts majeurs. En particulier, il ne permet l'obtention que d'un unique cluster d'atomes et aucune réorganisation des atomes autour du cluster n'est autorisée à cause de l'agrégation irréversible. Ses limitations sont donc très rapidement apparues et deux nouveaux modèles basés sur le DLA ont ensuite vu le jour.

## 1.2.2 Modèle de Vicsek pour la réorganisation des îlots

Le premier modèle est l'oeuvre de Vicsek [83]. Le but de Vicsek était d'étudier les changements morphologiques de certains clusters passant d'une structure dendritique à une structure plus compacte. Pour y parvenir, deux règles supplémentaires au modèle DLA classique ont été nécessaires pour introduire ces effets

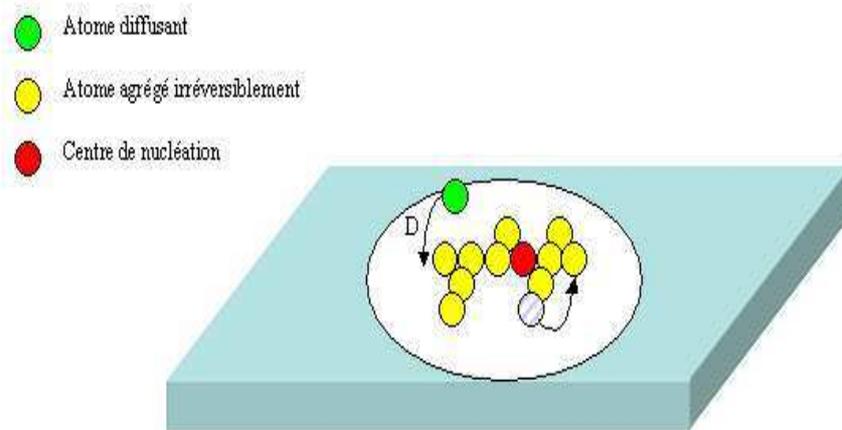


FIG. 1.1: *Modèle DLA. Les atomes sont déposés sur une certaine aire et diffusent jusqu'à s'agréger au noyau de nucléation. Si la relaxation est autorisée, l'atome grisé pourra se déplacer vers un site plus stable selon la flèche (modèle Vicsek).*

de bord. D'une part, le collage n'est plus irréversible mais dépend de la courbure locale de l'îlot où l'atome diffusant veut s'attacher. Plus la courbure est grande et moins le collage est efficace. Par conséquent le taux d'attachement est diminué pour les pointes ce qui permet au cluster d'être un peu plus compact. D'autre part, lorsque la particule se colle, elle est autorisée à relaxer dans un site voisin si ce site a une énergie potentielle plus favorable (c'est-à-dire un nombre plus grand de voisins). Sans aucune relaxation de surface, des îlots ramifiés seront produits avec une densité importante de trous. Si la relaxation est accentuée, c'est-à-dire si la recherche d'un puits plus stable pour l'adatome qui vient se coller ne se limite plus aux plus proches voisins mais aux seconds ou troisièmes plus proches voisins, alors la disparition des trous est totale et la forme du cluster tend vers une géométrie plus dense. Ainsi seulement deux paramètres entrent en jeu dans un tel modèle, à savoir la force d'agrégation suivant la valeur de la courbure de la surface et la relaxation des atomes diffusant en bordure de clusters. Ce modèle permet dans un cadre très simple d'interpréter en terme de courbure de surface les changements de compacité de clusters passant d'une géométrie fractale et dendritique à une géométrie totalement compacte et génère ainsi les effets de température qui ont pour but d'homogénéiser les formes des cristaux. Par contre, il ne permet pas de faire croître plusieurs agrégats simultanément car un seul adatome est autorisé à diffuser à la fois sur la surface jusqu'à l'agrégation à l'îlot central. Il ne peut pas, par collision avec un autre adatome, créer un second centre de nucléation.

### 1.2.3 Modèle de Nagatani pour augmenter le nombre d'îlots

Le deuxième modèle est l'oeuvre de Nagatani [84] et prend en compte un peu plus la réalité concernant la formation d'îlots multiples pendant la croissance. Il est basé sur les concepts suivants. Le processus de dépôt est simulé avec une cinétique relativement simple puisque la densité du gaz dans les expériences d'ultra-vidé est faible. Ainsi, une particule dans la phase gazeuse effectue un mouvement balistique normalement à la surface. Lorsque celle-ci arrive sur la surface, elle se colle dans un site ou au contraire diffuse, selon son énergie cinétique d'arrivée et la géométrie locale de la surface à ce point d'impact. Pour simplifier, l'auteur impose une probabilité de collage arbitraire  $P_s$ . Pour une probabilité donnée, la particule se colle à la surface et devient un centre de nucléation immobile, ou au contraire diffuse sur le substrat suivant un mouvement brownien aléatoire jusqu'à atteindre les bords d'un agrégat où elle s'attache irréversiblement. En introduisant cette probabilité de collage, Nagatani permet la création naturelle de centres de nucléation nombreux sur la surface. La formation d'agrégats dendritiques n'est pas empêchée puisque la diffusion et l'agrégation suivent le même schéma que le modèle DLA. Ainsi, la croissance de films atomiques peut se décomposer en trois phases principales. D'abord, plusieurs noyaux de nucléation sont créés sur la surface (phase de nucléation). Puis ces noyaux vont croître (phase de croissance) jusqu'à se toucher mutuellement et former un film mince (phase de coalescence). Ces trois phases proviennent de la compétition mutuelle entre la diffusion et le dépôt d'atomes sur la surface. Nous comprenons ainsi l'importance d'un tel algorithme par rapport au DLA puisqu'ici le phénomène de coalescence entre îlots, essence même de la formation de films minces, peut être envisagé à travers l'étude de la croissance simultanée de plusieurs agrégats.

Ces trois premiers modèles résumés, sur les figures 1.1 et 1.2, sont à la base de tous les modèles plus sophistiqués qui sont actuellement développés comme le modèle DDA de P. Jensen que nous détaillons plus particulièrement dans la section suivante. Ils souffrent tous d'un défaut dommageable puisqu'ils ne concernent pas un système physique en particulier et restent limités à des modèles très simples (diffusion isotrope sur la surface et agrégation irréversible). Ils permettent néanmoins d'accéder numériquement à des traits généraux caractéristiques de la croissance (nombre d'îlots maximum sur la surface, taille associée, séparation moyenne entre îlots  $\ell$ ) par le biais de lois d'échelle. Par exemple,  $\ell \sim \left(\frac{D}{F}\right)^\chi$  avec  $\chi = 1/4$  traduit un moment particulier de la croissance irréversible où les noyaux de nucléation se créent progressivement par rencontre entre deux atomes (ou monomères) diffusants. Ou encore,  $\chi = 1/6$  représente la phase de coalescence où tous les agrégats commencent à se toucher. Dans un tel schéma, la taille critique de l'îlot stable est égale à  $i^* = 1$  car il suffit que deux atomes soient en contact pour qu'un îlot stable soit formé. L'exposant  $\chi$  évolue en fonction de  $i^*$  et prend une valeur pour un  $i^*$  quelconque de  $\chi = i^*/[2 \times (i^* + 2)]$ . Ces simulations dépendent donc du flux  $F$  de particules déposées sur la surface

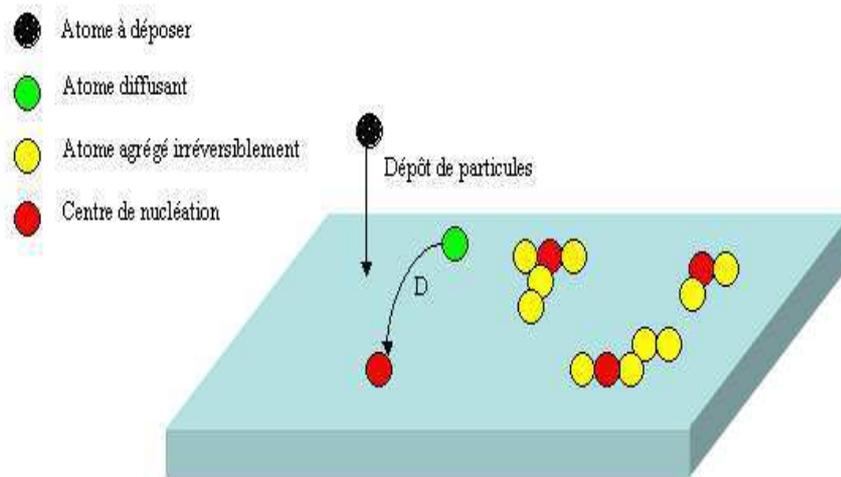


FIG. 1.2: *Dépôt, diffusion et agrégation de particules.*  
*En prenant en compte le dépôt d'atomes et une probabilité de collage à la surface, on crée plusieurs centres de nucléation. On se rapproche de plus en plus de l'expérience.*

et du coefficient de diffusion  $D$ . Nous pouvons retrouver également ce comportement en résolvant les équations maîtresses gouvernant la croissance. L'évolution en temps des densités d'adatoms (ou monomères)  $n_1$  et de clusters  $N$  sur la surface s'écrit dans le cadre de l'agrégation irréversible [85, 86, 87]:

$$\begin{cases} \frac{dn_1(t)}{dt} = F - 2Dn_1^2(t) - Dn_1(t)N(t) \\ \frac{dN(t)}{dt} = Dn_1^2(t) \end{cases} \quad (1.2)$$

où les termes en  $Dn_1^2(t)$  décrivent des collisions entre adatoms seuls qui entraînent la disparition de deux monomères dans la première équation et la formation d'un îlot dans la seconde. Le flux est compté positivement car il alimente la surface en monomères. L'autre source de disparition des monomères s'effectue également par le collage sur les îlots plus gros que 2 et existant déjà sur la surface (terme en  $n_1(t)N(t)$ ). La taille du cluster importe peu ici puisque l'agrégation est irréversible et toute collision engendre la création d'une entité immuable. Ces deux équations font apparaître des termes non-linéaires et sont par conséquent délicates à résoudre de manière analytique. Nous pouvons néanmoins déterminer les comportements au début de la croissance (temps faible,  $\chi = 1/4$ ) et en régime stationnaire (temps infini,  $\chi = 1/3$ ) pour les densités des monomères et d'îlots sur la surface. Les régimes intermédiaires ne peuvent être en aucune façon extraits de ces équations, ce qui constitue un avantage certain pour les simulations numériques Monte Carlo qui elles, n'ont aucune limite. En effet, en suivant au cours de la simulation la densité d'adatoms sur la surface et la densité de clusters, nous pouvons connaître parfaitement l'évolution au cours du temps de ces deux grandeurs et l'évolution intermédiaire de l'exposant critique  $\chi$  entre les deux limites mathématiques calculées à l'aide du système d'équations de taux [88].

### 1.2.4 Modèle DDA (Deposition, Diffusion, Aggregation) pour la diffusion de clusters.

Le schéma global du modèle DDA développé par P. Jensen [88] est identique à celui de Nagatani dans le sens où nous retrouvons les mêmes ingrédients physiques essentiels à la croissance (dépôt, diffusion et agrégation). De façon générale, les particules, atomes ou agrégats d'atomes, sont déposées aléatoirement sur la surface avec un flux  $F$  exprimé en nombre de sites par unité de temps. Le dépôt sur un agrégat déjà présent sur la surface est négligé dans cette étude. Le DDA s'applique donc dans le cas de faibles taux de recouvrement en adsorbats, ou dans le cas où la diffusion sur un îlot est extrêmement rapide par rapport à celle sur la surface si bien que les particules tombées en deuxième couche pourront être considérées comme directement incorporées dans la première. Ici, toutes les particules déposées sont autorisées à diffuser contrairement à l'algorithme de Nagatani où seule une partie des adatoms se déplaçait. Mais la principale différence entre les deux programmes provient de la possibilité pour les clusters de diffuser également sur la surface.

Par conséquent, toutes les entités sur la surface ont la possibilité de diffuser dans quatre directions possibles (surface de géométrie carrée ou rectangulaire). Le paramètre qui gouverne la diffusion d'un cluster de taille  $s$  (nombre d'atomes constituant le cluster) est  $D_s = D_1 s^{-\gamma}$ .  $D_1$  est le coefficient de diffusion pour un adatome seul (ou encore un cluster de taille  $s = 1$ ) et  $\gamma$  caractérise la dépendance du coefficient de diffusion par rapport à la taille de l'agrégat.

L'agrégation est toujours considérée comme irréversible et toute réorganisation et relaxation des bords de l'agrégat est à nouveau non permise. Cette hypothèse est correcte lorsque la température expérimentale est suffisamment faible par rapport aux barrières de potentiel à franchir pour permettre une telle réorganisation, gelant ainsi ces types de mouvements activés.

Dans le cas de la diffusion d'îlots, deux classes prépondérantes peuvent être différenciées. Le premier cas concerne des systèmes épitaxiaux où nous supposons que même la diffusion des dimères est très peu probable. Pour modéliser cela avec le DDA, il suffit donc de considérer un  $\gamma$  grand et les lois de croissance obtenues pour  $\ell$  sont retrouvées. À l'inverse, pour des systèmes non épitaxiaux, certaines expériences d'adsorption d'atomes métalliques sur des substrats ioniques confrontées à des modèles théoriques montrent que de larges clusters peuvent diffuser avec un coefficient de diffusion suivant une loi en puissance du nombre d'atomes les constituant [89, 90]. Une étude complète en fonction de la valeur de  $\gamma$  est effectuée dans [88] pour expliquer l'influence de tels mouvements sur la nature des clusters observés. Un inconvénient est à souligner cependant. En effet, nous pourrions très bien imaginer que lorsqu'un cluster entre en mouvement, une réorganisation interne de ses liaisons et donc des atomes qui le constituent s'opère pour obtenir un îlot plus compact et donc plus stable thermodynamiquement. De plus, au niveau atomique, la migration d'un cluster est due principalement aux change-

ments aléatoires de site des atomes à la périphérie de celui-ci. Ces mouvements causent un déplacement aléatoire du centre de masse qui entraîne un mouvement diffusif de l'agrégat avec un coefficient de diffusion qui est représenté par une loi en puissance du rayon de l'agrégat [91, 92, 93, 94, 95]. D'autres mécanismes tels que l'évaporation d'adatoms d'un côté de l'agrégat suivie de la condensation sur un autre côté ont également été observés [96]. Cette possibilité de réarrangement interne de l'îlot pour qu'il diffuse n'a pas été introduite dans le DDA mais nous pouvons raisonnablement penser que ce réarrangement n'intervient que pour des clusters suffisamment importants en taille et donc que le DDA reproduit de manière pertinente la diffusion des petits clusters, formés par les collisions entre un adatome et un cluster et non pas entre deux clusters diffusants sur la surface, qui a lieu en général plutôt par glissement sur la surface [97, 98]. Il faut noter cependant que P. Jensen a récemment étudié la diffusion de gros agrégats d'atomes métalliques, non plus par simulation Monte Carlo mais par dynamique moléculaire afin d'observer tous les mouvements et tous les réarrangements internes de tels clusters ainsi que la probabilité qu'ils ont réellement de diffuser sur une surface [99]. Les résultats de cette étude permettent d'aboutir à une meilleure description de la diffusion des agrégats et pourraient ensuite être incorporés dans le DDA pour prendre en compte plus correctement ces diffusions. En effet, il est démontré que la diffusion des clusters d'or ou d'antimoine n'intervient pas par le biais des processus étudiés auparavant. Elle provient d'une compétition entre les mouvements internes du substrat qui, couplés aux mouvements internes collectifs des atomes formant les clusters, permettent d'abaisser grandement les barrières de diffusion des clusters et d'entraîner le cluster dans un déplacement assez important suivant la température.

Dans ce modèle, les équations maîtresses gouvernant l'évolution en temps de la densité d'adatoms  $n_1$  et de clusters  $N_i$  sur la surface ne sont plus aussi simples et doivent faire intervenir, la diffusion des différentes entités sur la surface. Elles se présentent sous la forme d'un système de  $p$  équations couplées entre elles :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_1(t)}{dt} = F - 2D_1 n_1^2(t) - \sum_{i=2}^{\dots} (D_i + D_1) n_1(t) N_i(t) \\ \frac{dN_2(t)}{dt} = D_1 n_1^2(t) - \sum_{i=1}^{\dots} (D_i + D_2) N_2(t) N_i(t) \\ \vdots \\ \frac{dN_p(t)}{dt} = (D_1 + D_{p-1}) n_1(t) N_{p-1}(t) - \sum_{i=1}^{\dots} (D_i + D_p) N_i(t) N_p(t) \end{array} \right. \quad (1.3)$$

où les termes en  $N_i(t) N_j(t)$  décrivent des collisions entre des clusters contenant un nombre d'atomes  $i$  et  $j$ . La taille des clusters doit être intégrée, puisqu'ils ont la possibilité de diffuser. A nouveau, Ces équations ne peuvent pas être résolues rigoureusement et la seule possibilité est de les simplifier pour obtenir des grandeurs moyennes noyant les effets de corrélation qui peuvent exister entre les

éléments diffusant sur la surface. Là encore, seules les simulations numériques Monte Carlo peuvent rendre compte du comportement réel de toutes ces entités dans ces approximations et c'est ce à quoi répond P. Jensen avec le modèle DDA. [88]. Ce modèle se veut donc extrêmement complet et permet de comprendre parfaitement la compétition qui existe entre le dépôt d'atomes et la diffusion sur une surface. Il permet notamment de produire des lois d'échelle variables selon le taux de recouvrement en adsorbats de la surface et d'obtenir des exposants différents qui ne sont pas prédits par les équations de taux usuelles [87] (densité maximale de clusters sur la surface, taux de recouvrement d'obtention de cette densité maximale d'îlots) à cause de la prise en compte de la diffusion des clusters. Nous pouvons ainsi décomposer les processus amenant à la formation de couches minces en trois étapes par la mesure de la dimension fractale des îlots générés par le DDA. Dans l'étape de nucléation (faible taux de recouvrement), les centres de nucléation (monomères ou petits clusters) sont créés en abondance sur la surface et diffusent sur la surface. La dimension fractale est alors de l'ordre de 1.5. Lorsque suffisamment de centres de nucléation sont créés, la phase de croissance apparaît et le rayon moyen de chacun des îlots est égal à la distance de séparation entre chacun d'eux. Par conséquent, un atome déposé sera nécessairement attiré par un de ces îlots puisque son libre parcours moyen sera beaucoup plus important que la distance le séparant d'un cluster. Il n'aura donc pas la possibilité de créer un nouveau centre de nucléation. La dimension fractale est alors constante et tend vers celle obtenue dans le DLA (égale à 1.7). Enfin la dernière étape du processus de croissance, la coalescence, intervient lorsque les îlots entrent en contact pour ne former qu'un seul grand agrégat. Elle se caractérise par une dimension fractale de l'ordre de 1.9. La monocouche complète est obtenue en comblant les trous existants dans l'agrégat par le dépôt d'atomes résiduels. Bien entendu, ce comportement dépend des paramètres du modèle  $(F, D, \gamma)$  mais nous retrouvons toujours ces trois mêmes phases.

Ce modèle est donc encore plus proche des expériences que les précédents puisqu'il ne dépend que de paramètres parfaitement contrôlables lors d'expériences d'épitaxie par jet moléculaire (en prenant un  $\gamma$  large pour éviter une trop grande diffusion des clusters) ou d'autres expériences à condition toutefois que la relaxation interne des clusters ne soit pas possible. Ce modèle a permis notamment d'interpréter les expériences de croissance d'atomes d'antimoine déposés sur du graphite ou d'argent déposés sur du palladium [101]. L'extension de ce modèle par la prise en compte de la désorption, c'est-à-dire le retour vers la phase gazeuse des adsorbats a également vu le jour. Le principe de l'algorithme reste le même que le DDA sauf qu'un facteur temps supplémentaire est ajouté, permettant de décrire la phase d'évaporation. Ce nouveau programme met ainsi en compétition non plus deux processus physiques mais trois, à savoir, le dépôt, la diffusion et la désorption [102]. Les équations maîtresses restent les mêmes que (1.2.4) sauf qu'il faut rajouter un terme sous la forme  $-n_1 / \tau_1$  qui complique l'équation d'évolution des adatoms.  $\tau_1$  est la probabilité de désorption qui représente le

retour des adatoms dans la phase gazeuse. Une autre extension a également été déterminée pour interpréter les expériences de dépôt et de croissance non pas d'atomes mais de clusters d'antimoine et d'or déposés sur du graphite. Là encore, la manière dont a été conçu le programme initial permet de prendre en compte simplement ces nouveaux processus. En effet, il ne faut changer dans l'algorithme que la phase de dépôt et changer la taille des particules au sens large, atomes ou agrégats de même taille, à déposer[103]. Le phénomène de diffusion reste le même puisque le programme initial incluait les mouvements possibles de toutes les entités présentes sur la surface. Bien entendu, les interprétations et les simulations à effectuer ensuite doivent tenir compte des expériences et permettre de reproduire celles-ci tout en donnant une clé pour comprendre les phénomènes qui amènent ces clusters à se déplacer, entrer en collision.

Le programme DDA est donc, par sa simplicité et sa généralité, celui qui permet de répondre au maximum de questions que nous pouvons nous poser lors de phases de croissance et de formation de couches minces en reproduisant parfaitement les trois phases attendues lors de la création d'un film atomique 2D. Cependant, il ne permet pas de décrire correctement les phénomènes diffusifs en présence d'autres adsorbats sur la surface. Dès qu'il y a rencontre entre deux adatoms, cette rencontre amène inéluctablement à un collage. Or, dans le cas d'une agitation thermique élevée, cette hypothèse est *a priori* à rejeter pour la majeure partie des espèces. Toutefois, cette remarque perd son sens lorsque ce sont des agrégats qui diffusent et s'agrègent ensemble car les forces d'interaction entre eux sont alors largement supérieures à l'agitation thermique. D'autre part, la diffusion même des espèces est paramétrée et c'est par une comparaison entre clichés expérimentaux et clichés obtenus par simulation que le théoricien peut déduire si ses paramètres sont corrects ou non. Néanmoins, les résultats sont fort probants et heureusement n'amènent pas à des valeurs aberrantes pour les coefficients de diffusion. Ces simulations sont même devenues une des techniques envisagées par les expérimentateurs pour estimer le coefficient de diffusion 'moyen' présent pour le système. Mais pour éviter une telle recherche, plus ou moins approximative, il faut générer un algorithme qui permette de prendre en compte le phénomène de diffusion tel qu'il est envisagé microscopiquement et c'est ce qu'offre le programme KMC que nous avons développé. En effet, ce dernier ne fait pas l'impasse sur le deuxième facteur important qui intervient dans les expériences d'épitaxie, à savoir l'influence de l'agitation thermique comparée à la force des interactions potentielles en jeu.

### 1.2.5 Les modèles de type KMC : Kinetic Monte Carlo

Jusqu'à présent, les modèles présentés (DLA, DDA...) permettent de décrire la statistique globale des îlots (nombre, taille) mais ne donnent en aucun cas des renseignements locaux (forme) et leur évolution avec la température ou le taux de recouvrement. En effet ces derniers se limitent toujours à l'obtention de structures

fractales. L'éventualité d'une réorganisation interne de l'agrégat fractal, revenant à prendre en compte la mobilité le long des côtés du cluster, a été proposée mais elle a toujours été ajoutée de façon arbitraire à l'intérieur de l'algorithme si bien que l'impression d'inachevé se ressent fortement car cette relaxation ne pourrait pas se produire sans cet apport extérieur.

Le microscope à effet tunnel (STM), sonde locale par excellence, a pourtant mis à jour de nombreux exemples d'évolution de morphologies d'agrégats. Par exemple, des îlots compacts de formes carrées ont été observés pour la croissance homoépitaxiale sur des surfaces fcc telles que Ni(001) et Cu(001) [104, 105]. À l'inverse des îlots fractals caractéristiques des clusters obtenus par DLA ont été observés dans des systèmes tels que Au déposé sur Ru(0001) [106], tandis que la croissance du Pt sur la surface de Pt(111) met en évidence les deux comportements, c'est-à-dire soit des formes fractales, soit des formes compactes [107, 108]. Les études expérimentales et théoriques utilisant les simulations Monte Carlo montrent que ces morphologies, à des faibles taux de recouvrement, dépendent de l'importance de certains processus de diffusion et du gel de certains autres. En particulier, les systèmes pour lesquels la mobilité le long des clusters est grande auront tendance à former des îlots plutôt compacts et stables. À l'inverse si cette mobilité est amoindrie, c'est un comportement fractal qui prédominera pour les îlots.

Une autre évolution de programmes de croissance cinétique s'est alors développée depuis 1994 afin de pallier ce défaut. Ces simulations, appelées très généralement simulations KMC (Kinetic Monte Carlo ou Monte Carlo Cinétique) [109, 110, 111] englobent tous les modèles précédents et prennent en compte également tous les ingrédients physiques essentiels à la croissance (dépôt, diffusion, agrégation, désorption) déjà utilisés mais en les décrivant d'un point de vue atomique. En particulier, le coefficient de diffusion  $D$  est modélisé par des lois basées sur la théorie TST ( $D = D_0 \exp(-\Delta E/k_B T)$ ) dont nous avons vu qu'elle était en fait la limite asymptotique de tous les modèles étudiés dans la première partie. Cette approche microscopique permet non seulement d'approcher correctement la diffusion (par le biais des barrières d'énergie à la diffusion  $\Delta E$ ) mais aussi de laisser la possibilité aux atomes de se coller ou décoller d'un îlot. Elle permet donc naturellement de décrire l'agrégation que celle-ci soit réversible ou non. C'est donc ce type d'algorithme qui a été totalement développé au cours de ma thèse et que je vais maintenant présenter en détail.

# Chapitre 2

## Notre modèle KMC

Nous présentons, pour simplifier, le programme qui a été mis en oeuvre dans le cas de surface hexagonale de type (111) pour les terrasses. L'algorithme et le modèle pour d'autres géométries de substrat (carrée ou rectangulaire) sont facilement déductibles. La surface est décomposée sous forme d'un ensemble de sites stables. Ces sites doivent être calculés par optimisation du potentiel d'interaction entre l'adsorbat et la surface, que ce soit au niveau de la terrasse ou d'un défaut. A titre indicatif, pour les métaux adsorbés sur les terrasses de Pt(111), ces sites correspondent aux centres des triangles équilatéraux formés par les atomes de Pt et appelés sites ternaires (hollow) de la surface. Nous détaillerons cette partie plus en détail dans le chapitre concernant les potentiels d'interaction.

### 2.1 Le dépôt

Les atomes sont tous déposés aléatoirement sur les sites prédéfinis du réseau avec un paramètre ajustable expérimentalement, le flux  $F$  exprimé en monocouche par seconde ( $\text{ML}\cdot\text{s}^{-1}$  ou encore nombre d'atomes déposés par unité de temps). Le nombre de sites remplis dépend donc à la fois de l'aire totale de la surface envisagée (typiquement de l'ordre de  $1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$ ) et du taux de recouvrement  $\Theta$  souhaité. Par la suite, plusieurs hypothèses seront utilisées.

Hypothèse 1 :  $\theta \leq 0.3 \text{ ML}$ .

Nous nous sommes particulièrement intéressés dans ce travail au stade embryonnaire de la croissance afin de pouvoir mieux comprendre les mécanismes qui la gouvernent et ainsi mieux la contrôler. Par conséquent, les taux de recouvrement ne dépasseront jamais dans tout ce qui suit  $0.4\text{ML}$ . Cette volonté de travailler à des taux de recouvrement extrêmement peu élevés nous permet de faire l'approximation suivante. Dans ces conditions, il est fort peu probable que la deuxième couche d'adsorbats ait le temps d'éclorre. Nous avons négligé, et c'est là un des points limitants de ce programme, toute possibilité de déposer un atome au-dessus d'un autre. Si, au hasard du tirage aléatoire, il s'avère qu'un

atome tombe en seconde couche, celui-ci n'est pas déposé et repart immédiatement en phase gazeuse. Cette approximation est totalement licite et s'explique facilement. Pour former une seconde couche par-dessus la première, deux atomes ou plus ont besoin de tomber sur le même îlot et de nucléer pour former un noyau stable avant que l'un d'entre eux ne retombe en première couche [111]. Dans le régime de croissance préliminaire, ( $\Theta < 0.3$  ML), les îlots étant en général petits, la formation de la deuxième couche est donc fortement improbable et peut être négligée [112, 113, 114]. Cette hypothèse évite ainsi de prendre en compte tous les phénomènes de diffusion supplémentaires qui peuvent être très complexes à étudier, mais nous oblige à travailler avec des taux de recouvrements relativement faibles pour ne pas fausser les résultats et la physique sous-jacente.

Hypothèse 2 : Pas d'énergie cinétique d'arrivée des adatoms sur la surface.

Dans notre programme nous avons négligé le fait que tout atome déposé arrive sur la surface avec une certaine énergie et relaxe rapidement en se déplaçant de quelques sites pour la dissiper sous forme cinétique. Or les barrières de diffusion (une centaine de meV) étant beaucoup plus petites que les chaleurs d'adsorption (quelques eV), nous pourrions nous attendre à ce qu'au moins une partie de l'énergie gagnée par les adatoms en s'adsorbant soit utilisée par ceux-ci pour bouger sur la surface avant même de subir les effets de l'agitation thermique. Il s'avère qu'un certain nombre de travaux ont démontré l'importance de tels processus. Les travaux d'Evans et al. [115] ont notamment permis d'expliquer les résultats expérimentaux de croissance couche par couche non attendue à basse température en incluant des processus dits d' *'entonnoir'* ou d' *'aspiration'*. Les atomes déposés dans des positions non suffisamment coordonnées sont aspirés et translatés aléatoirement vers une position stable et peuvent ensuite diffuser par activation thermique. Des résultats de simulations par dynamique moléculaire [115, 116, 117] ont justifié l'utilisation de tels processus et d'autres ont montré qu'il existait effectivement des effets de mobilité induits par le dépôt (appelés mobilité transitoire [118]) où l'adatome effectue quelques sauts sur la surface après le dépôt. Ces travaux montrent également que pour le système particulier Cu/Cu(100) ces processus sont sans importance. Devant ces résultats quelque peu contradictoires et puisqu'aucune donnée expérimentale n'est accessible pour les systèmes que nous avons étudiés, nous négligeons arbitrairement ces phénomènes. L'ajout dans la simulation d'une mobilité transitoire après le dépôt, à condition que celle-ci soit physiquement calculable et exprimable, n'est, cela dit, pas insurmontable à mettre en oeuvre.

## 2.2 Diffusion et agrégation

Une fois déposés sur la surface, les atomes peuvent diffuser dans les trois directions de symétrie privilégiées qu'offrent une surface (111) et s'agréger. Ces deux processus sont intimement liés lorsque nous voulons traiter une agréga-

tion totalement réversible car ils dépendent tous deux d'une compétition entre les divers environnements de l'atome à travers les énergies potentielles d'interaction et la température. Il faut choisir un modèle théorique pour la diffusion des adatoms seuls, ou en présence d'un défaut ou d'un environnement donné avec des hypothèses de travail appropriées.

Hypothèse 1 : Loi d'Arrhénius.

Au vu de l'analyse des théories de la diffusion nous avons choisi une loi de type Arrhénius pour modéliser la diffusion et l'agrégation. Le taux de fuite ou la fréquence de saut est donné, pour un événement  $k$ , par :

$$r_k = \nu_k \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

où  $\nu_k$  est le facteur préexponentiel,  $E_k$  la barrière de potentiel à franchir pour le processus  $k$  et  $k_B T$  l'énergie thermique que possède l'adatom. Ce choix bien que général dans la communauté KMC mérite d'être discuté. Dans le cas des systèmes métalliques, les puits de potentiel (de l'ordre de quelques eV) ainsi que les barrières à franchir (supérieures à 100 meV) sont beaucoup plus grands que l'énergie thermique ( $k_B T$ ) de l'adatom. L'approximation d'une diffusion par sauts activés thermiquement vers des sites plus proches voisins est donc tout à fait licite comme nous l'avons démontrée dans le premier chapitre. Cette hypothèse de travail est beaucoup moins évidente et certainement incorrecte dans le cas du Xénon physisorbé sur un métal où la corrugation est très faible dans une des directions de diffusion, c'est-à-dire inférieure à l'énergie thermique. Cette remarque prendra tout son sens lorsque nous envisagerons le cas du système Xe/Cu que nous aborderons en détail dans le chapitre 6.

Néanmoins, nous nous trouverons dans la majeure partie des situations dans le cas où  $E_k \gg k_B T$  et la loi en exponentielle est alors totalement justifiée. Le préfacteur  $\nu_k$  prend des expressions complexes et différentes suivant la valeur de la force de friction ressentie par l'adatom, comme nous avons pu le constater dans la première partie consacrée aux lois de diffusion. En présence de défauts de surface, la friction peut très bien être fortement modifiée et il faudrait, pour rester totalement rigoureux, avoir une estimation de cette friction pour chaque site de la surface. Ceci est impensable si la rapidité de la simulation veut être conservée. De plus, puisque l'ensemble des taux de saut est dominé par la forme exponentielle des barrières  $E_k$  par rapport à l'énergie thermique  $k_B T$ , il semble correct d'utiliser pour tous les déplacements sur la surface un seul préfacteur sans pour autant changer la physique sous-jacente. Nous choisissons pour tous les  $\nu_k$  une valeur égale à  $\frac{2k_B T}{h}$  correspondant à la fréquence d'un oscillateur harmonique à l'équilibre dans un puits quadratique. Il faut noter que la procédure conduisant à choisir pour le préfacteur la même fréquence de saut pour tous les déplacements est basée sur l'unique hypothèse que les sauts atomiques sont les processus de diffusion dominants (nous nous rapprochons ainsi du modèle TST) plutôt que les mécanismes d'échange (voir discussion plus bas)[111]. Il faut également ajouter

qu'en choisissant le modèle TST, nous surestimons le taux de fuite en prenant la valeur limite supérieure du coefficient de diffusion. Cette approximation ne doit cependant pas entraîner de grosses erreurs dans les comportements globaux attendus et permet de conserver des temps de calcul raisonnables grâce à la forme simple prise par le taux de fuite.

Puisque le préfacteur est identique partout sur la surface par hypothèse, c'est donc la barrière de potentiel à franchir et la température qui vont guider la diffusion. Nous voyons ici apparaître le deuxième paramètre externe du programme, contrôlable expérimentalement, la température  $T$ . Bien entendu, plus  $T$  est grande, plus la diffusion sera active et plus la réorganisation interne des clusters par détachements et attachements successifs des atomes sera efficace.

Hypothèse 2 : Recensement des processus de diffusion.

L'originalité du programme et certainement aussi sa performance, proviennent du calcul explicite des barrières d'énergie  $E_k$ . En effet, plutôt que de prendre ces barrières comme des paramètres qu'il convient de faire varier pour retrouver les comportements expérimentaux, nous avons délibérément calculé le chemin de diffusion et la barrière associée à ce chemin pour tous les processus microscopiques  $k$  pouvant intervenir sur la surface. Tous ces calculs sont effectués à l'extérieur du programme et ensuite injectés en tant que données dans le programme KMC afin de jauger la pertinence des modèles de potentiel d'interaction utilisés. Chaque système demande donc une recherche complète des modèles de potentiel ainsi qu'une évaluation de toutes les barrières de potentiels existantes sur la surface. Nous montrerons dans le chapitre suivant tous les mécanismes de recherche de potentiel.

Dans le but de ne pas fausser la cinétique de croissance, tous les phénomènes microscopiques de diffusion susceptibles d'apparaître doivent donc faire l'objet d'un calcul de barrière de potentiel. Cette liste de processus a besoin d'être mûrement réfléchie pour simplifier au maximum les investigations, doit tenir compte de la surface sur laquelle diffuse l'adatom et enfin doit être gérée différemment selon les systèmes envisagés. En effet, pour une étude d'adsorption de gaz rares, les potentiels d'interaction se ramènent souvent à des potentiels de paire. Nous utilisons dans ce cas un modèle de simulation de type BBM (Bond Breaking Model) [119] où la présence de  $n$  individus au voisinage de l'atome diffusant se traduit par l'ajout à la barrière de diffusion imposée par la surface de  $n$  fois (nombre de liaisons) l'énergie d'interaction latérale existant entre les adatoms (figure 2.1).

Il suffit alors de caractériser les différents sites de surface pour connaître toute l'information cinétique. C. Mottet et al. a appliqué le modèle BBM dans le cas de la diffusion d'Ag (ou de Cu) sur une surface d'Ag(110) (ou respectivement de Cu(110)). Les résultats obtenus sont intéressants au niveau des transitions morphologiques mais il semble peu licite, surtout pour les surfaces denses que nous aurons à étudier, d'utiliser un tel modèle pour des atomes métalliques sachant qu'ils sont caractérisés essentiellement par des potentiels non de paire. Il est d'ailleurs explicitement souligné que le BBM [119] pour les systèmes métal-

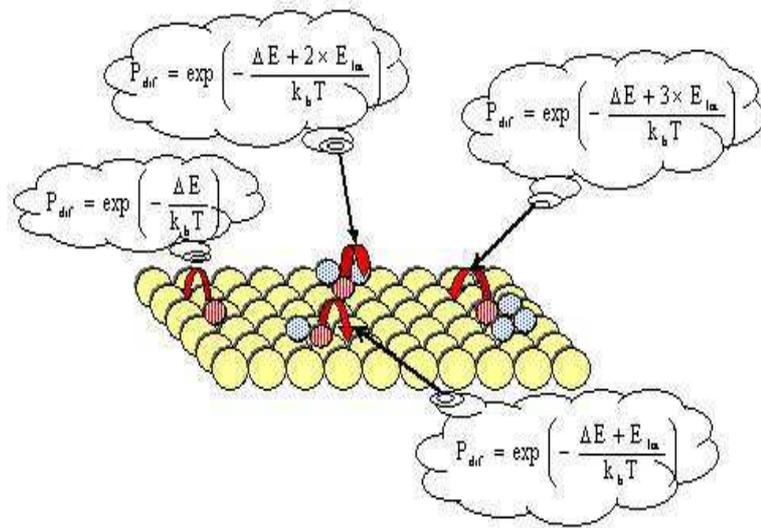


FIG. 2.1: *Modèle de diffusion BBM. Les atomes diffusants sont en rouge, les atomes fixes sont en bleu. La probabilité de diffuser, dans ce modèle, est modifiée par le nombre d'atomes fixes voisins des atomes diffusants.*

liques n'est pas correct car il mène à de gros écarts par rapport à l'expérience pour des surfaces d'Ag(100) ou de Cu(100). Les surfaces (110) de tels métaux semblent cependant faire exception à cette règle. Afin de contourner cette ambiguïté pour les systèmes métalliques, nous avons déterminé toutes les barrières de potentiel à franchir en tenant compte à la fois de l'environnement de départ mais également de l'environnement d'arrivée, en incluant les défauts de surface qui sont nos principaux centres d'intérêt. Pour une surface hexagonale, quelques processus sont représentés sur la figure 2.2 ainsi que les barrières associées dans le tableau adjacent pour le système particulier Ag/Pt(111) (ou Pt(997)). Pour être plus complet dans cet exemple, l'ensemble des barrières de potentiel sur la terrasse est rassemblé dans le tableau se trouvant à la fin du chapitre lié au potentiel d'interaction.

Au total, il faut ainsi gérer plus de 60 processus microscopiques, chacun représenté par un site de départ dans un environnement donné, un site d'arrivée dans un environnement donné et une barrière de diffusion optimisée associée à ce mouvement. L'avantage d'une telle méthode est de pouvoir étudier n'importe quel type de surface de Pt(111), avec le nombre de défauts souhaités puisqu'aucun phénomène microscopique dans la diffusion de surface d'Ag n'a été omis. Bien entendu, l'application à un autre adsorbat demanderait de calculer les nouvelles barrières de diffusion puisque les potentiels d'interaction changent, mais en pratique, l'effort à fournir est faible car le programme est construit complètement, sans manque de processus majeurs pour une surface hexagonale.

Hypothèse 3 : Les processus oubliés

Nous avons recensé ici les processus cinétiques les plus évidents. Néanmoins, il peut exister des processus spécifiques. En effet, au niveau du défaut le plus souvent, des phénomènes pas encore totalement compris peuvent induire des sauts multiples ou encore des sauts par échange. Par exemple, d'après des études récentes [120], la diffusion le long de bords droits (marches ou clusters) n'a pas lieu en général par détachement puis réattachement mais plutôt par glissement de l'adatom de sites hautement coordonnés en sites hautement coordonnés (figure 2.3).

Nous ne traitons pas une telle diffusion de bord bien qu'elle puisse influencer les formes géométriques des agrégats et engendrer un décalage dans les températures d'obtention de nanostructures ordonnées. Le deuxième type de processus qui n'a pas été pris en compte dans le KMC au niveau des marches, est le phénomène d'échange entre l'adatom et un atome du substrat. Ce phénomène découvert et interprété théoriquement par Feibelman [79] dans les années 1990 pour l'homodiffusion sur des surfaces d'Al(100) et expérimentalement sur Ir(100) [121] et Pt(100) [122] semble important lorsqu'un adatom s'approche du haut d'une marche. Plutôt qu'être repoussé par un atome de la marche, la particule diffusante préfère prendre sa place. L'atome de marche est quant à lui déplacé dans un site adjacent correspondant à un site de pied de marche stable. Nous sommes conscients de l'existence de ce processus, voire même de son importance

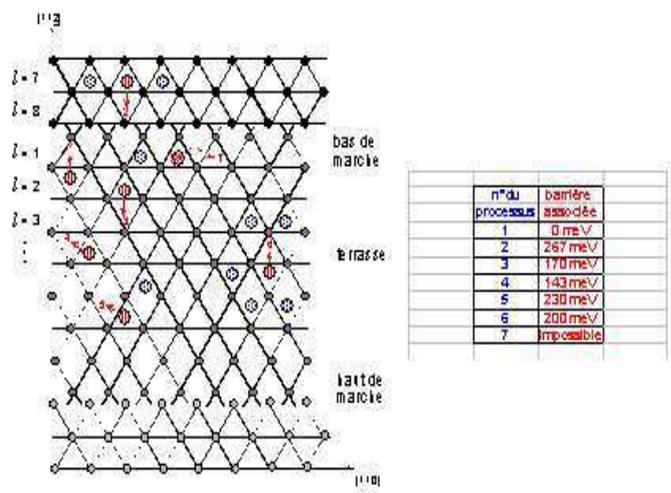


FIG. 2.2: La figure montre 6 processus parmi les 62 existants dans le programme KMC. Le tableau représente quant à lui les barrières de potentiel associées à chacun de ces processus et calculées par optimisation des potentiels d'interaction.

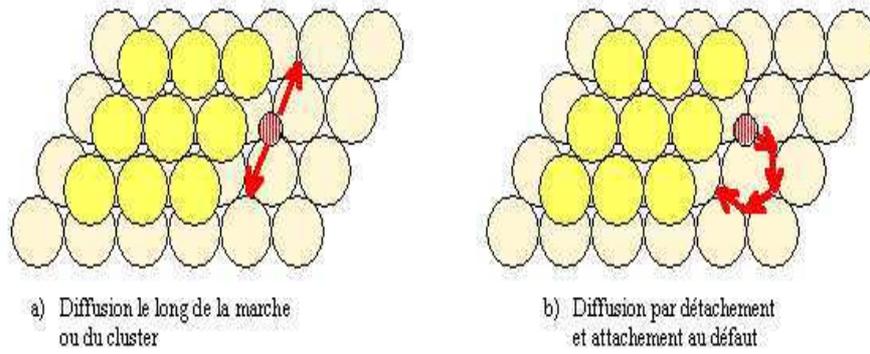


FIG. 2.3: a) Diffusion la plus favorable le long de la marche (saut double).  
 b) Diffusion prise en compte dans le KMC. Diffusion par saut de site en site.

dans certains cas (les barrières d'échange pouvant être nettement inférieures aux barrières de diffusion par saut). Mais personne n'a été en mesure de trouver une méthode permettant de traiter les phénomènes d'échange entre hétéroespèces, principalement à cause de la complexité des interactions électroniques qui doivent intervenir. Néanmoins, pour le système Ag/Pt, les expérimentateurs [123, 124] n'ont jamais constaté l'activation d'un processus d'échange. Négliger ce processus semble donc sans importance pour cet exemple particulier, mais il faudra, à l'avenir, réfléchir sérieusement sur ce problème. Quelques pistes intéressantes sont déjà en cours, afin d'incorporer ces phénomènes d'échange à l'intérieur du KMC surtout si l'avenir de tels programmes numériques s'oriente, comme nous le pensons, vers le traitement des alliages de surface.

La recherche de tous les processus de diffusion prenant en compte des environnements de départ et d'arrivée pour l'adatome qui diffuse permet donc de traiter l'agrégation le plus justement possible. Son efficacité ne dépendra alors que de la température par le biais de la loi d'Arrhénius permettant ainsi, soit l'obtention d'objets de forme fractale à basse température lorsque les interactions latérales sont beaucoup plus grandes que l'énergie thermique et gèlent toute réorganisation de l'îlot, soit d'agrégats plus compacts lorsque l'agitation thermique permet leur relaxation vers leur forme d'équilibre thermodynamique.

Grâce à ce modèle, il est possible de généraliser les équations maîtresses gouvernant l'évolution en temps de la densité d'adatoms  $n_1$  et de clusters  $N_i$  sur la surface. Cette généralisation conduit à écrire des équations de plus en plus compliquées qui doivent faire intervenir dans ce cas l'agrégation réversible c'est-à-dire la possibilité d'attachement ou de détachement des atomes aux îlots formés sur la surface. Soulignons que ces équations ne sont pas totalement générales dans le KMC puisque seule la diffusion des adatoms et non des clusters est considérée et que l'évaporation est négligée. Néanmoins, un mélange des systèmes (1.2.4) et (2.2) permet d'avoir une description complète de la croissance de couches minces, bien que l'intérêt d'écrire complètement le système mathématique est faible puisque sa résolution est impossible analytiquement. Les  $p$  équations couplées entre elles s'écrivent pour le KMC :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_1(t)}{dt} = F + 2\frac{N_2(t)}{\tau_2} + \sum_{i=2}^{\dots} \frac{N_i(t)}{\tau_i} - 2D_1n_1^2(t) - \sum_{i=2}^{\dots} D_1n_1(t)N_i(t) \\ \frac{dN_2(t)}{dt} = D_1n_1^2(t) + \frac{N_3(t)}{\tau_3} - D_1N_2(t)n_1(t) - \frac{N_2(t)}{\tau_2} \\ \vdots \\ \frac{dN_p(t)}{dt} = D_1n_1(t)N_{p-1}(t) + \frac{N_{p+1}(t)}{\tau_{p+1}} - D_1n_1(t)N_p(t) - \frac{N_p(t)}{\tau_p} \end{array} \right. \quad (2.2)$$

La même nomenclature utilisée précédemment est conservée ici. Les termes supplémentaires écrits sous la forme  $N_p(t) / \tau_p$  représentent le détachement d'un adatome à un îlot composé de  $p$  atomes pour former un îlot de  $p-1$  atomes.

Le facteur 2 apparaissant dans la première équation intervient puisque la rupture d'un dimère (cluster formé de 2 atomes) engendre nécessairement la formation de 2 monomères. Pour résoudre ce système, il faut pouvoir arriver à le simplifier au maximum. Une des solutions souvent utilisée consiste à trouver, en fonction de la température, la taille du noyau critique  $i^*$  sur la surface, c'est-à-dire le cluster qui, en moyenne, ne diminue plus en taille. Cette hypothèse permet ainsi de supprimer un certain nombre d'équations dans le système, comme dans le cas de (1.2) où l'étude se limitait à l'évolution d'un unique type de cluster. La signification physique de ces équations est donc évidente mais plutôt que résoudre ce système de manière approximative, la simulation KMC nous offre la possibilité d'avoir accès à chaque instant à toutes les grandeurs variant avec le temps. C'est donc un outil puissant permettant non seulement de résoudre exactement ces équations en tenant compte des corrélations qui peuvent exister pour l'évolution de chacune des espèces sur la surface, mais également de comparer directement les résultats obtenus par simulation avec les expériences. Néanmoins, la gestion de plus de 60 processus de diffusion demande un algorithme puissant et rapide afin de ne pas consommer trop de temps machine.

## 2.3 Algorithme

La surface où sont déposés les atomes est définie en terme de conditions aux limites périodiques pour chacune des directions et quelque soit le nombre de défauts introduits. La simulation KMC est basée sur la discussion précédente. Idéalement, nous devrions tirer d'abord un nombre aléatoire pour préciser si on choisit de déposer ou de faire diffuser une particule. Ensuite, il faudrait retenir aléatoirement une particule susceptible d'effectuer le processus choisi, appliquer le protocole de Métropolis et voir si la particule est capable d'effectuer son mouvement. Ce type d'algorithme pourrait engendrer une perte de temps très importante car, à chaque pas du programme, il se peut qu'aucun processus ne soit réalisé. Par exemple, lorsque la couche a atteint un taux de recouvrement important, c'est normalement le dépôt et la diffusion des particules isolées qui sont les plus favorables par rapport à la diffusion des particules appartenant à un agrégat. Or, dans ce cas, puisque le choix du processus est totalement aléatoire, la probabilité de prendre un processus hautement défavorable, comme le déplacement d'un adatome piégé dans un îlot, est grande, puisque la majorité des adatomes est dans cette configuration aux taux de recouvrement élevés. Pour aboutir au tirage d'un processus possible, un nombre de pas de calculs inimaginables sera nécessaire. Nous devons donc mettre au point un algorithme qui contourne cette perte de temps.

La simulation KMC que nous avons construite est basée sur l'algorithme de Bortz et al. [125, 126] où un déplacement a lieu **à chaque étape** de la simulation selon sa probabilité d'apparition. Pour cela, une liste de  $N$  processus possibles est créée regroupant le dépôt et tous les mouvements d'adsorbats possibles. A chaque

configuration (C), et pour chaque processus de diffusion  $k$  ( $k=2,\dots,N$ ;  $k=1$  étant réservé pour le dépôt), nous calculons les  $N_k(C)$  adatoms qui sont susceptibles d'effectuer ce processus ( $N_1$  est donné quant à lui par le nombre d'atomes qu'il reste à déposer en théorie). La procédure est ensuite simple et se rapproche de l'algorithme de Metropolis. En posant  $r_1 = F$  et  $r_k$  donné par l'équation 2.1, tous les taux cumulés dont l'expression est écrite ci-dessous sont calculés.

$$R_j(C) = \sum_{k=1}^j N_k(C) r_k \quad (2.3)$$

Le taux total est alors obtenu pour  $j = N$ , ce qui permet de normaliser le taux et de raisonner en terme de probabilités :

$$P_j(C) = \frac{R_j(C)}{R_N(C)} \quad (2.4)$$

Un nombre aléatoire  $m$  compris entre 0 et 1 est alors tiré au hasard. Le processus  $k$  qui satisfait à  $P_{k-1}(C) < m \leq P_k(C)$  est choisi et un des atomes parmi les  $N_k(C)$  appartenant au processus  $k$  est tiré aléatoirement pour effectuer systématiquement la diffusion de type  $k$ . Une fois le mouvement terminé, une remise à jour est engagée et la procédure se répète jusqu'à ce que le nombre souhaité d'adatoms déposés soit atteint (figure 2.4). Cette procédure accélère les calculs de manière appréciable par rapport à l'algorithme classique de Metropolis puisqu'un processus est systématiquement effectué à chaque pas de temps. Ceci prend de l'importance notamment à basse température où les échelles de temps entre les différents événements possibles peuvent être très disparates [119]. Le gain de temps machine pouvant même aller jusqu'à un ordre de grandeur entre cet algorithme et celui traditionnel de Metropolis sans changer les résultats [126].

## 2.4 Discussion : Monte Carlo $\longleftrightarrow$ Dynamique Moléculaire

D'un point de vue physique, la croissance apparaît comme essentiellement gouvernée par des phénomènes aléatoires (dépôt, diffusion, agrégation) et donc se prête bien aux simulations KMC. Nous pouvons également se demander si, d'un point de vue *numérique*, celles-ci sont l'outil idéal.

En fait, deux méthodes générales pourraient être envisagées : la méthode de la dynamique moléculaire (DM) et la méthode de Monte Carlo Cinétique (KMC). Elles sont, en théorie équivalentes *via* le principe ergodique sur les ensembles statistiques mais en pratique, elles sont fondamentalement différentes. Dans la DM, les équations du mouvement de l'ensemble du système sont résolues tandis que dans le KMC, le processus de croissance est traité de manière stochastique et probabiliste.

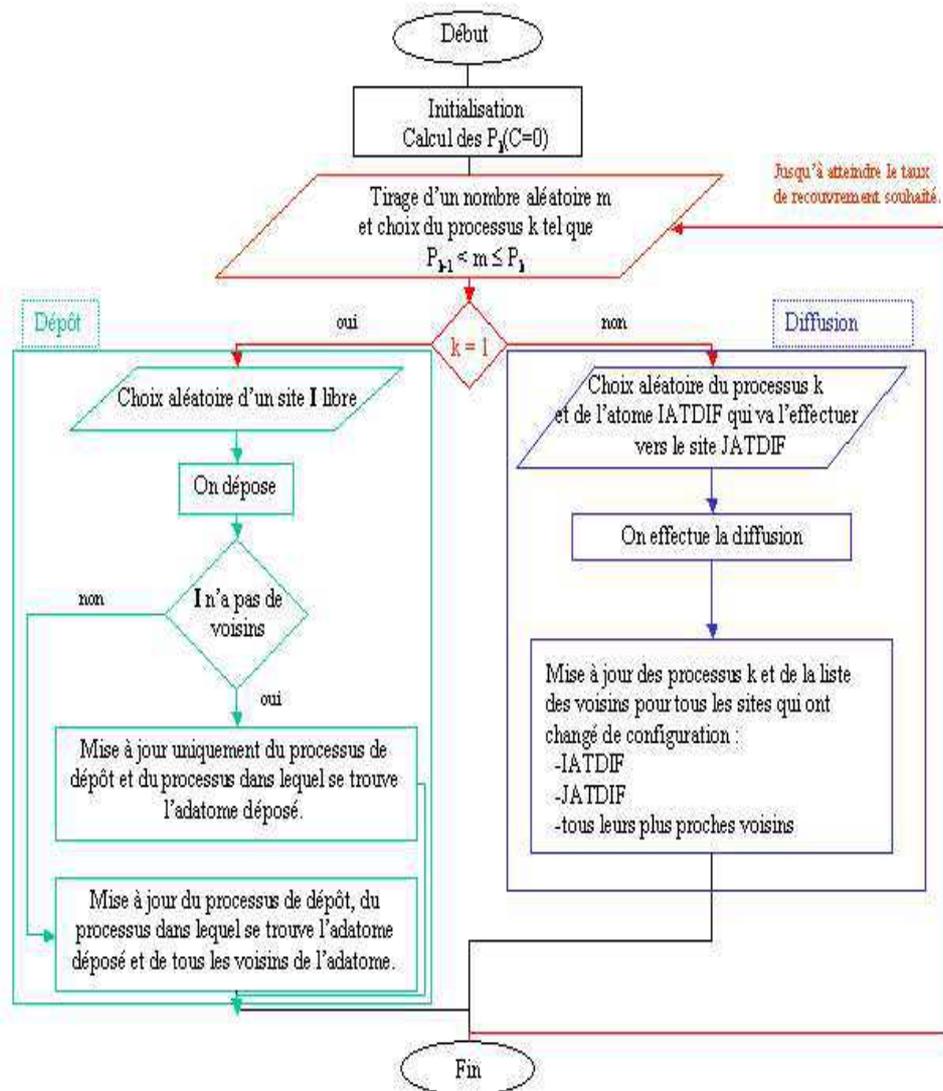


FIG. 2.4: *Algorithme du programme de KMC.*

En DM, l'évolution d'un système de  $N$  particules en interaction est étudiée par intégration numérique des équations du mouvement. La DM permet donc de décrire parfaitement la dynamique réelle d'un système, incluant en particulier les phénomènes de friction, et apparaît donc comme un outil formidable pour l'étude de la croissance de couches minces. Cependant, son utilisation en cinétique est irréalisable pour deux raisons fondamentales [127]. Les deux sont liées au temps de calcul de la simulation. L'intervalle de temps pendant lequel la simulation DM peut être effectuée est déterminé par le pas de temps élémentaire dans l'intégration des équations du mouvement et par le nombre de pas totaux que peuvent calculer les ordinateurs. Pour les phénomènes de croissance, nous ne connaissons pas encore d'ordinateur assez puissant pour intégrer l'ensemble des pas en des temps machines raisonnables. En effet, dans la méthode DM, tous les processus dynamiques doivent être décrits comme les vibrations atomiques ( $10^{-13}s$ ), la diffusion d'adatoms ( $10^{-9}s$ ), et la croissance de couches (de l'ordre de la  $s$ ). Le pas de temps utilisé pour la procédure d'intégration tourne raisonnablement autour de  $10^{-15}s$  afin de prendre en compte les phénomènes les plus rapides. Ainsi pour étudier la construction d'une monocouche, le nombre de pas à effectuer dépasse  $10^{15}$  ce qui est irréalisable. La deuxième raison est le pendant de la première. En effet, pour pouvoir étudier la dynamique complète d'un système il faut connaître et savoir décrire avec un modèle réaliste les interactions existant entre toutes les espèces présentes de façon à avoir une estimation exacte des forces atomiques qui agissent entre les différentes composantes du système. Or, dans le cas d'atomes métalliques, les interactions potentielles n'ont pas une forme simple de paire et leur utilisation augmentera à nouveau la durée des simulations. Il est donc dommageable, pour des questions de temps, d'utiliser un programme aussi performant que la dynamique moléculaire. Pour étudier, en général, la formation ou la préformation des couches minces, il sera toujours plus commode de prendre une méthode KMC stochastique correcte par rapport à une description par DM lourde.

Le but de la théorie microscopique de la croissance cristalline utilisant la simulation KMC est une compréhension détaillée des mécanismes à l'origine de cette croissance. La simulation doit également nous amener à la connaissance des effets liés au changement de quantités physiques et de paramètres externes afin d'obtenir une comparaison directe avec les données expérimentales. Ces modèles répétés et corrigés jusqu'à l'accord désiré avec l'expérience permettent d'évaluer l'importance des différents phénomènes microscopiques, d'expliquer les résultats expérimentaux d'un point de vue atomique et à terme de prédire les résultats pour de nouveaux matériaux. Dans cette optique là, le programme KMC que nous avons développé semble être très performant. En effet, il intègre à la fois des quantités que peuvent maîtriser les expérimentateurs (température et flux de dépôt) ainsi que tous les processus atomiques gouvernés par les potentiels d'interaction entre les différentes espèces. Malgré les nombreuses possibilités de diffuser (toutes recensées) et toutes les barrières de potentiel à calculer, (différentes pour

chaque système envisagé), le programme KMC ne dépend ici réellement que de deux paramètres qui sont la température et le flux de dépôt et qui, comme dans les expériences, doivent être fixés à des valeurs précises. C'est en fonction des valeurs que prennent ces deux paramètres et de la compétition subtile qui existe alors entre le flux, la température et les barrières de diffusion qu'un phénomène est observé et interprétable. Pour être plus spécifique, il faut s'intéresser notamment à la dépendance en temps de quantités théoriques caractérisant la morphologie de la surface (taux de recouvrement en adatome, taille moyenne d'îlots, densité d'occupation aux bords des marches, influence des défauts dans la diffusion, organisation atomique, facteur de structure) qui peuvent être expérimentalement mesurées en utilisant les données de diffraction (HAS, RHEED, LEED) ou en visualisant directement la surface (STM).

La prise en compte des potentiels d'interaction dans le KMC nous permet de décrire et de caractériser complètement tous les systèmes tout comme dans une simulation de DM. Une telle approche est nouvelle et très complète, et le gain en précision dans la description des processus microscopiques est très supérieur à celle obtenue dans les autres modèles [119]. Le but avoué ici est également d'insérer le plus précisément possible et le plus simplement possible la présence des défauts étendus de surface (l'extension aux défauts ponctuels est simple à implémenter). Cela permet d'étudier toute surface polluée ou non par la présence de défauts sans avoir à effectuer d'efforts supplémentaires. Par conséquent dans toutes les applications qui suivront, nous nous intéresserons tout particulièrement à l'influence de ces défauts de surface et à l'évolution de quantités théoriques comme la densité d'atomes en bord de marches. La finalisation de ce travail sera de prédire les paramètres expérimentaux permettant d'organiser la croissance et de construire des structures à géométrie ordonnée et prédéterminée.

Il faut souligner, pour terminer ce chapitre, qu'un nouveau type de simulation a récemment émergé, alliant à la fois les qualités de la dynamique moléculaire et la rapidité du Monte Carlo Cinétique. Ce modèle imaginé par Jacobsen et al. [128] simule par dynamique moléculaire l'arrivée des adatoms sur la surface, c'est-à-dire le processus de dépôt, afin de traiter réellement et correctement la perte d'énergie cinétique engendrée par la collision entre l'adatome et le substrat. La dynamique complète de la surface et des adatoms déposés est ainsi totalement prise en compte lors du dépôt. Ensuite, une fois que le système est thermalisé et que l'adatome est piégé dans un puits de potentiel, la simulation de la diffusion thermique est décrite à l'aide d'un algorithme de KMC identique au nôtre. Cette méthode paraît nettement meilleure que toutes les autres puisqu'elle traite de façon rigoureuse et non intuitive le dépôt. Elle souffre néanmoins d'un défaut pour l'instant rédhibitoire. Les temps de calculs nécessaires à une étude de croissance sont considérables car ils durent plusieurs semaines.

Avant de passer aux diverses applications que nous avons envisagées et à la description plus détaillée des expériences que nous avons interprétées, nous devons présenter les potentiels d'interaction à la base de la simulation de la croissance

puisque'ils gouvernent l'importance probabilistique de chacun des processus de diffusion.

# Chapitre 3

## Les potentiels d'interaction

### 3.1 Introduction

Les propriétés des îlots ou des couches minces adsorbées sont finalement déterminées par les interactions entre les constituants (adsorbat et substrat). Ces interactions sont fondamentales pour expliquer les propriétés d'équilibre liées à l'aspect thermodynamique (structures, dynamique, transitions de phase) mais aussi les phénomènes hors équilibre ou encore de type cinétique (croissance, réaction chimique). Précédemment, nous avons vu que la diffusion des atomes sur la surface s'exprimait à l'aide de ces interactions. Dans ce chapitre, nous donnerons juste les concepts qui nous ont aidés à bâtir les potentiels d'interaction.

Il existe de nombreux livres retraçant l'histoire de ce champ de recherche que constitue la connaissance des forces intermoléculaires. Pour les espèces qui nous concerneront, on peut citer le livre de Israelachvili [129] et celui de Stone [130] pour la physisorption des gaz rares et des molécules et l'article de Ducastelle [131] et le livre de D. Spanjaard et M. C. Desjonquères [132] pour l'élaboration des potentiels des métaux de transition (Co, Cu) ou des métaux nobles (Ag).

Dans les problèmes d'adsorption, il est souvent pratique de distinguer les interactions physiques des interactions chimiques. Cette dualité que l'on retrouve en physique des surfaces entre physisorption et chimisorption se retrouve également pour l'interaction entre deux atomes. Par exemple, l'interaction entre deux atomes d'hydrogène qui vont former la molécule  $H_2$  relève typiquement d'une liaison de type chimique. En revanche, l'interaction de deux atomes d'hélium, pourtant voisins de  $H$  dans la classification périodique, n'a rien à voir avec une liaison chimique. Cependant, fondamentalement, ces deux situations sont basées sur des interactions de Coulomb entre électrons et entre électrons et noyau. Il n'y a donc pas de distinction nette entre les forces dites physiques et celles dites chimiques. La seule différence provient de la valeur de l'énergie d'adsorption qui, en général, est beaucoup plus faible pour la physisorption que pour la chimisorption. Cette dernière provient en fait du recouvrement important (chimisorption)

ou faible (physisorption) des fonctions d'onde électroniques des différents atomes. Pour comprendre un peu mieux cette différence, il faut cependant rentrer un peu plus profondément dans le problème.

Considérons tout d'abord l'interaction entre deux atomes A et B, de charges nucléaires  $Z_A$  et  $Z_B$  situés aux positions  $R_A$  et  $R_B$  et soit  $N = Z_A + Z_B$  le nombre d'électrons total du système. L'Hamiltonien total du système est :

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} - \sum_{i=1}^N \left[ \frac{e^2 Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \frac{e^2 Z_B}{|\vec{r}_i - \vec{R}_B|} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{e^2 Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (3.1)$$

L'énergie du niveau fondamental du système est une fonction de la distance de séparation entre les noyaux  $R = R_A - R_B$ . Elle est donnée par :

$$E(R) = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (3.2)$$

où la fonction d'onde totale  $|\psi\rangle$  des N électrons doit être antisymétrique par permutation d'électrons.

Si aux grandes distances de séparation, le système consiste en deux entités indépendantes d'énergie totale  $E_0^A + E_0^B$ , le potentiel interatomique est défini par :

$$V(R) = E(R) - (E_0^A + E_0^B) \quad (3.3)$$

Mais la détermination de l'énergie électronique  $E(R)$  est un problème très difficile même dans le cas où les atomes sont nettement séparés. Il n'existe pas de traitements analytiques et le calcul repose sur bon nombre d'approximations qui dépendent elles-mêmes du système étudié. A notre connaissance, un calcul numérique exact est tellement difficile que seule l'interaction He-He a été déterminée avec précision. Les conditions générales que doivent vérifier le terme  $V(R)$  est qu'il doit tendre vers 0 quand  $R \rightarrow \infty$ , qu'il possède un puits attractif à une distance typique des phases condensées (quelques Å) et qu'il devienne très répulsif à courte distance. La position et la profondeur du puits sont bien sûr intimement liées à la nature de la liaison (chimique, physique) et aux types d'espèces envisagées.

## 3.2 Interactions pour des espèces bien séparées : gaz rares ou molécules adsorbés sur un métal

Jusqu'à présent, notre approche repose sur le fait que des électrons sont continuellement échangés entre les noyaux bien qu'en moyenne chaque atome possède son propre attribut d'électrons ( $Z_A$  ou  $Z_B$ ). Aux grandes distances cependant,

lorsque l'interaction  $V(R)$  est faible et que le recouvrement des fonctions d'onde électroniques est faible, il semble légitime de considérer que chaque atome garde ses électrons ( $i = 1, \dots, Z_A$  pour A et  $j = 1, \dots, Z_B$  pour B). Cette idée revient à partitionner l'Hamiltonien  $H$  à  $N$  électrons comme :

$$H = H_A + H_B + V_{AB} \quad (3.4)$$

où

$$H = \sum_{i=1}^{Z_A} \frac{p_i^2}{2m_i} - \sum_{i=1}^{Z_A} \frac{e^2 Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.5)$$

avec une expression similaire pour  $H_B$  et  $V_{AB}$  s'écrit :

$$V_{AB} = - \sum_{i=1}^{Z_A} \frac{e^2 Z_B}{|\vec{r}_i - \vec{R}_B|} - \sum_{j=1}^{Z_B} \frac{e^2 Z_A}{|\vec{r}_j - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^{Z_A} \sum_{j=1}^{Z_B} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{e^2 Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (3.6)$$

$V_{AB}$  représente l'interaction de Coulomb entre les deux espèces en présence. Si le terme  $V_{AB}$  était négligé, la fonction d'onde  $|\psi\rangle$  serait simplement le produit des fonctions d'onde  $|\psi_m^A\rangle$  et  $|\psi_n^B\rangle$  attachées à A et B respectivement. L'état fondamental serait alors  $|\psi_0^A\rangle |\psi_0^B\rangle$  d'énergie  $E_0^A + E_0^B$ . Aux grandes distances,  $V_{AB}$  peut être traité comme une perturbation des Hamiltoniens  $H_A$  et  $H_B$ . Au total, on peut montrer que  $V_{AB}$  induit des corrélations entre les mouvements des électrons des atomes différents. Cette interaction connue sous le nom d'interaction de Van der Waals (ou de dispersion) peut se mettre sous la forme d'une série de termes en  $R^{-n}$  et le terme majeur a la forme suivante :

$$V_{VDW}(R) = \frac{-C_6}{r^6} \quad (3.7)$$

où

$$C_6 = \frac{3\hbar}{\pi} \int_0^{+\infty} d\omega \alpha_A(i\omega) \alpha_B(i\omega) \quad (3.8)$$

où  $\alpha_A(i\omega)$  et  $\alpha_B(i\omega)$  sont les polarisabilités des deux atomes évaluées à la fréquence imaginaire  $i\omega$ .

L'interaction d'atomes physisorbés sur une surface est analogue à ce que l'on vient de développer pour deux atomes isolés. De façon générale, cette énergie s'écrit comme la somme de trois contributions :

$$V_{TOT} = V_{AS} + V_{AA} + V_S \quad (3.9)$$

$V_{AS}$  est l'énergie d'interaction entre les adsorbats et les atomes formant le substrat dont la géométrie est supposée fixe.  $V_{AA}$  représente l'énergie d'interaction entre les atomes adsorbés. Elle entre en jeu quand il y a plusieurs atomes déposés sur la surface.  $V_S$  permet quant à elle de prendre en compte l'énergie interne du substrat intervenant si celui-ci subit une relaxation ou une reconstruction éventuelle de ses

plans de surface due à l'adsorption et si sa dynamique est fortement perturbée par la couche adsorbée ce qui n'est pas le cas ici. Nous négligerons donc cette contribution dans toutes les études qui suivent.

### 3.2.1 Systèmes Xe/Cu(110) et Xe/Pt(111)

Dans le cas particulier de l'adsorption d'atomes de Xe sur la surface de Cu(110) le potentiel de Lennard-Jones a démontré ses performances [133] et les deux contributions (atome-substrat et atome-atome) s'écrivent alors pour un atome  $i$  présent sur la surface :

$$V_{AS}^i = \sum_k 4\varepsilon_{AS} \left\{ \left( \frac{\sigma_{AS}}{r_{ik}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{AS}}{r_{ik}} \right)^6 \right\} \quad (3.10)$$

$$V_{AA}^i = \sum_{j \neq i} 4\varepsilon_{AA} \left\{ \left( \frac{\sigma_{AA}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{AA}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad (3.11)$$

où  $r_{ik}$  représente la distance entre l'adotome  $i$  et un atome  $k$  du substrat tandis que  $r_{ij}$  représente la distance entre l'adotome  $i$  et un adotome  $j$  de la couche adsorbée. La partie répulsive en  $r^{-12}$  prend en compte le principe d'exclusion de Pauli à courte distance. Cette forme particulière n'est pas unique. En effet, il n'est pas inhabituel de prendre une forme exponentielle. Il faut noter également que les calculs ab-initio sont généralement très adaptés pour reproduire la répulsion. La forme est donc choisie ici pour coller le mieux à ces calculs.

Les valeurs de chacun des paramètres homo et hétéronucléaires utilisés dans ce système particulier sont données dans le tableau suivant. Ils ont été obtenus de manière à reproduire les données expérimentales issues des gaz pour ce qui concerne l'adsorbat. Quant aux deux paramètres caractérisant les interactions adsorbat-substrat, ils ont été calculés afin de reproduire l'énergie d'adsorption et la fréquence perpendiculaire mesurées par diffraction d'atomes d'Helium rasants. Cet ajustement est licite compte tenu que les physisorbats interagissent très peu.

$\varepsilon_{AA}$	$\sigma_{AA}$	$\varepsilon_{AS}$	$\sigma_{AS}$	(3.12)
24.87 meV	3.885 Å	8.06 meV	4.7 Å	

Pour le système Xe/Pt(111), la partie répulsive de l'interaction atome-substrat est issue d'un potentiel de paire imaginé par Bethune [134, 135] prenant la forme d'une exponentielle décroissante. Ce potentiel a été testé notamment pour prédire les taux de désorption au voisinage des marches.

L'énergie totale du système peut ainsi être déduite de ces expressions en sommant sur toutes les espèces présentes sur la surface :

$$V_{TOT} = \sum_i (V_{AS}^i + V_{AA}^i) \quad (3.13)$$

C'est cette énergie qu'il faudra optimiser pour déterminer l'ensemble des caractéristiques du système notamment la structure à l'équilibre de la monocouche, les énergies d'adsorption et les barrières de diffusion, essentielles dans le programme de cinétique KMC. Notons que toutes ces grandeurs sont détaillées dans la partie concernant les applications.

### 3.2.2 Système $\text{N}_2/\text{Cu}(110)/\text{Cu}(110)-(2 \times 1)\text{O}$

La surface considérée ici est composée de bandes alternées successivement de cuivre et de cuivre reconstruit par l'oxygène que nous décrirons plus en détail dans la partie concernant cette application. L'étude de l'adsorption de la molécule de diazote devient alors assez difficile car la description du potentiel est un peu plus complexe. En effet, bien que les contributions soient toujours de paire, il faut inclure en plus des termes de dispersion (dipôles fluctuants) et de répulsion (qui restent décrits par une forme de potentiel Lennard-Jones), des termes liés aux interactions électrostatiques entre multipôles permanents. En effet, la molécule de  $\text{N}_2$  est essentiellement représentée par un moment quadrupolaire afin d'inclure l'étendue finie du nuage électronique. Ces quadrupoles interagissent mutuellement. Dans un gaz, les multipôles sont généralement placés au centre de masse de chaque molécule. Mais dans une phase condensée, on préfère distribuer ceux-ci sur des positions soigneusement choisies par calculs ab-initio. Pour  $\text{N}_2$ , un modèle de charges distribuées sur différents sites est suffisant [136, 137]. Ces molécules peuvent également interagir avec le champ électrostatique du substrat comme dans le cas de  $\text{CuO}$ . Dans ce cas, les deux entités vont interagir entre elles et donner en plus une contribution d'induction liée à la polarisation des atomes du substrat par le champ électrique permanent de l'admolécule et inversement. L'énergie totale s'écrit alors comme la somme de 3 termes :

$$V_{TOT} = \sum_i \left( V_{AS_{disp-rép}}^i + V_{AA_{disp-rép}}^i \right) + \left( V_{AS_{élec}}^i + V_{AA_{élec}}^i \right) + \left( V_{AS_{ind}}^i + V_{AA_{ind}}^i \right) \quad (3.14)$$

Nous ne détaillerons pas ici les trois formes de potentiel pour ne pas alourdir le manuscrit. Pour plus de détail, nous renvoyons le lecteur aux références spécifiques [136, 137].

## 3.3 Systèmes fortement liés : interaction métal-métal

### 3.3.1 Forme du potentiel

Pour les systèmes métalliques, le problème est tout autre puisque déjà l'expression de l'énergie d'interaction totale sous la forme d'une somme de trois contributions n'est pas correcte. En effet, la délocalisation des électrons est importante

dans ces cas-là et les potentiels prennent en général des formes plus complexes et non de paire.

En effet, les potentiels de paire apparaissent beaucoup trop simples et inadaptés pour l'étude des systèmes métalliques et sont remplacés par des interactions à N corps prenant mieux en compte les propriétés électroniques de ces systèmes liés. Deux catégories de potentiel peuvent alors être employées. La première est dérivée de la théorie de la fonctionnelle de la densité (EMT : effective medium theory [138] ou EAM : embedded atom method [139]) et utilise un modèle de jellium comme point de départ. Elle trouve surtout son application dans l'étude des métaux nobles. La deuxième catégorie, que nous exploiterons, utilise la théorie des liaisons fortes [132, 140] pour décrire les propriétés des métaux de transition qui dépendent essentiellement de la largeur moyenne de la densité d'états des électrons d de valence déterminée par la donnée de son second moment centré. Les détails de la densité sont donc négligés mais pourraient être traités en prenant en compte ses moments d'ordre supérieur. L'avantage d'une telle approche est que le potentiel reste analytique et qu'il permet de plus de reproduire les propriétés de cohésion des solides, de calculer les barrières de diffusion qui souvent se rapprochent des données expérimentales mais également d'interpréter le déplacement vers le volume (la contraction) du premier plan de surface apparaissant pour les métaux de transition sans nécessiter des temps de calculs faramineux.

Les potentiels basés sur l'approximation du second moment (SMA) sont, comme les potentiels EMT ou EAM, écrits comme la somme des énergies de site  $E_i$  composées d'une partie de paire répulsive et d'une partie attractive non de paire :

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V_{ij} - \Phi \left( \sum_{j \neq i} F_{ij} \right) \quad (3.15)$$

Sur la base de la théorie des liaisons fortes et dans l'approximation SMA, la fonction  $\Phi(x)$  est proportionnelle à  $x^\alpha$  où  $\alpha = 1/2$  et varie avec la distance interatomique selon des lois de puissance ou des lois exponentielles [132]. Cependant, des travaux récents basés sur des développements utilisant des moments plus élevés de la densité d'états et la condition de neutralité locale de charge ont suggéré qu'une puissance  $\alpha$  égale à  $2/3$  était plus appropriée au moins pour un remplissage de la bande d égal à 7 électrons [141]. Par conséquent, on peut très bien admettre que la valeur de  $\alpha$  puisse dépendre du remplissage de la bande. C'est dans cette optique que nous avons choisi de prendre  $\alpha$  comme un paramètre à part entière dont la valeur peut évoluer selon l'espèce envisagée et n'est donc pas confinée à la valeur  $1/2$ . L'énergie d'un atome  $i$  en présence de ces  $j$  voisins est alors écrite :

$$E_i = \lambda \sum_{j \neq i} \exp -p \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) - \varepsilon \left[ \sum_{j \neq i} \exp -2q \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right]^\alpha \quad r_{ij} \leq r_C \quad (3.16)$$

Le paramètre  $r_0$  représente la distance d'équilibre entre plus proches voisins dans

le métal et  $r_C$  correspond au rayon de coupure envisagé pour le calcul des différentes grandeurs énergétiques. Le plus souvent, cette coupure intervient entre seconds et troisièmes voisins pour accélérer les calculs. Une fonction de coupure continue sous la forme :

$$\frac{1}{1 + \exp \frac{r_{ij} - r_c}{\Delta}} \quad (3.17)$$

est utilisée pour ne pas supprimer brutalement les interactions ce qui pourrait avoir des conséquences dramatiques. La coupure est d'autant plus brutale que  $\Delta$  est faible. Les paramètres répulsifs ( $\lambda, p$ ) et attractifs ( $\varepsilon, q, \alpha$ ) sont obtenus en ajustant, par la méthode des moindres carrés, les propriétés de volume (énergie de cohésion  $E_{coh}$ , module de compressibilité  $B$ , constantes d'élasticité  $C$  et  $C'$ ) et de surface (énergie des surfaces  $\gamma_{100}$ ,  $\gamma_{110}$ , et  $\gamma_{111}$ ) des métaux considérés. Il faut noter ici que contrairement aux physisorbats où l'on reproduisait les données issues des gaz, on s'attache ici aux données du solide.

Les valeurs des paramètres ainsi que les valeurs des grandeurs ajustées (en eV) par rapport aux grandeurs expérimentales (en eV) pour les quatre métaux d'intérêt (Pt, Ag, Cu, Co) dans l'approximation des seconds voisins sont données dans les tableaux suivants :

<i>Pt</i>	<i>Calculs</i>	<i>Val. Ab Initio</i>
$r_0$ ( )	2.77	2.77
$\lambda$ (eV)	2.9135	
$p$	6.966	
$\varepsilon$ (eV)	3.9653	
$q$	3.2087	
$\alpha$	0.9337	
$E_{coh}$ (eV / at)	-5.73	-5.86
$B$ (eV / at)	27.135	27.106
$C$ (eV / at)	12.58	7.25
$C'$ (eV / at)	3.61	4.89
$\gamma_{111}$ (eV / at)	0.922	1.033
$\gamma_{100}$ (eV / at)	1.147	1.193
$\gamma_{110}$ (eV / at)	1.814	1.688

<i>Ag</i>	<i>Calculs</i>	<i>Val. Ab Initio</i>
$r_0$ ( )	2.89	2.89
$\lambda$ (eV)	1.9994	
$p$	6.2177	
$\varepsilon$ (eV)	2.5096	
$q$	2.9138	
$\alpha$	0.9518	
$E_{coh}$ (eV / at)	-2.94	-2.96
$B$ (eV / at)	11.60	11.54
$C$ (eV / at)	5.60	5.45
$C'$ (eV / at)	1.50	1.82
$\gamma_{111}$ (eV / at)	0.504	0.558
$\gamma_{100}$ (eV / at)	0.611	0.644
$\gamma_{110}$ (eV / at)	0.972	0.911

<i>Cu</i>	<i>Calculs</i>	<i>Val.Ab Initio</i>	<i>Co</i>	<i>Calculs</i>	<i>Val.Ab Initio</i>
$r_0$ ( )	2.55	2.55	$r_0$ ( )	2.51	2.51
$\lambda$ (eV)	0.7776		$\lambda$ (eV)	0.2361	
$p$	5.9935		$p$	8.2732	
$\varepsilon$ (eV)	1.2952		$\varepsilon$ (eV)	0.7918	
$q$	2.4055		$q$	1.8493	
$\alpha$	0.9097		$\alpha$	0.8570	
$E_{coh}$ (eV / at)	-3.46	-3.49	$E_{coh}$ (eV / at)	-4.40	-4.39
$B$ (eV / at)	10.47	10.47	$B$ (eV / at)	13.33	13.25
$C$ (eV / at)	6.433	6.046	$C$ (eV / at)		
$C'$ (eV / at)	1.661	1.917	$C'$ (eV / at)		
$\gamma_{111}$ (eV / at)	0.71	0.69	$\gamma_{0001}$ (eV / at)	1.02	0.96
$\gamma_{100}$ (eV / at)	0.82	0.85	$\gamma_{1010A}$ (eV / at)	2.05	1.98
$\gamma_{110}$ (eV / at)	1.31	1.33	$\gamma_{1010B}$ (eV / at)	2.194	2.476

Tableaux représentant les valeurs des paramètres utilisés dans le potentiel SMA dans le cas du Pt, de l'Ag, du Cu et du Co. Ces paramètres ont été ajustés de manière à reproduire le plus justement possible les données expérimentales citées dans les tableaux.

La forme du potentiel retenue permet donc d'aboutir à des résultats théoriques qui concordent bien avec les valeurs expérimentales. Les plus grandes différences observées entre les estimations théoriques et expérimentales se situent au niveau des constantes élastiques. Ce résultat est attendu puisque le potentiel que nous utilisons ne dépend que de la distance interatomique et pas de la déformation angulaire. Les ordres de grandeur calculés restent cependant satisfaisants et les erreurs faites sans importance majeure. Pour connaître la convergence des cinq paramètres intervenant dans le potentiel quand  $r_C$  croît, nous avons calculé, en fonction de la distance de coupure, la valeur de chacun des paramètres. La courbe 3.1 montre que tous ces paramètres convergent très vite vers une valeur correspondant à un rayon de coupure infini et ce, dès la prise en compte du 4<sup>ème</sup> ensemble de voisins. D'ailleurs le même comportement pour les grandeurs expérimentales ajustées apparaît (voir article Croissance de fils de composition modulée d'Ag/Co sur du Pt(997)) en soulignant que même pour un rayon de coupure infini, il serait impossible d'avoir accès avec précision à certaines propriétés expérimentales. Par conséquent, pour ne pas alourdir l'écriture et les calculs numériques, nous nous limitons à un rayon de coupure correspondant à la distance de séparation comprise entre un atome et ses seconds et troisièmes plus proches voisins dans une géométrie cubique à faces centrées car le gain de précision obtenu en développant plus loin les potentiels n'est pas réellement significatif. Cette remarque a de l'importance puisque c'est essentiellement elle qui fixera la méthode pour évaluer le nombre de barrières de diffusion à prendre en compte dans le programme de cinétique de croissance.

Le fait le plus marquant dans le calcul des paramètres provient de la valeur

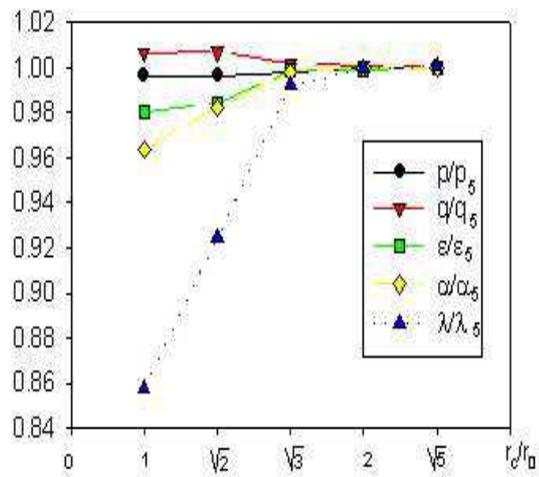


FIG. 3.1: Evolution des paramètres, réduits par leur valeur prise à l'infini, intervenant dans le potentiel en fonction du rayon de coupure.

du paramètre  $\alpha$  qui, pour chaque atome, est très proche de 1, c'est-à-dire d'un potentiel de paire. Néanmoins, même si le potentiel qui en résulterait gagnerait en simplicité, il est impossible de prendre une valeur  $\alpha = 1$  dans ce cas car le potentiel ne reproduirait pas la relaxation vers l'intérieur du premier plan de surface qui est généralement observée et la spécificité des interactions métalliques à N corps ne serait pas prise en compte [142]. De plus, il faut noter que le sens de la relaxation de surface est sensible au choix de  $r_c$  et peut s'inverser si ce dernier devient trop grand. Cette remarque fournit un argument supplémentaire pour limiter la portée des interactions aux seconds voisins. Néanmoins, pour les études de croissance que nous souhaitons mener, il est important de reproduire toutes les énergies (volume et surface) correctement et les incertitudes sur les autres grandeurs physiques n'ont pas une importance capitale dans ce que nous voulons démontrer.

### 3.3.2 Systèmes hétéroatomiques

Le fait d'avoir introduit un degré de liberté supplémentaire ( $\alpha$ ) nous a permis pour les systèmes homoatomiques de bâtir un potentiel très performant qui reproduit bon nombre de données expérimentales même si l'origine physique de la puissance  $\alpha$  reste assez floue. Cependant cette facilité s'est transformée en complexité dès lors que l'on a envisagé des interactions entre atomes d'espèces différentes. En effet, la généralisation à des interactions hétéroatomiques paraît maintenant très délicate puisque la puissance  $\alpha$ , contrairement à l'approximation habituelle du second moment, est différente pour toutes les espèces. Aussi, pour ne pas perdre les performances de nos potentiels, nous avons mené plusieurs tentatives pour généraliser cette forme de potentiel. La première consiste à prendre un paramètre  $\alpha$  moyen entre les deux espèces et de s'y tenir quelque soit l'interaction envisagée (adatome-substrat ou adatome-adatome) puisque l'écart entre les  $\alpha$  des différentes espèces n'excédait pas 0.1. Cette méthode, bien qu'attrayante nous a très vite montré ses limites. En particulier, nous avons trouvé que les constantes de forces sont très sensibles à  $\alpha$ . Par conséquent, si on laisse relaxer la surface avec  $\alpha$  moyen, celle-ci va très vite se désordonner. La stratégie que nous avons décidée d'adopter consiste à séparer en deux contributions distinctes les interactions adatome-substrat ( $V_{AS}$ ) et adatome-adatome ( $V_{AA}$ ) comme un potentiel de paire normal nous l'autoriserait. Les puissances  $\alpha$  approchant toutes l'unité, l'erreur faite dans un tel découpage ne semble pas excéder 10%. Le potentiel se met donc sous la forme :

$$V_{TOT} = V_{AS} + V_{AA} \quad (3.18)$$

où les paramètres  $p_{AS}$ ,  $q_{AS}$  et  $\lambda_{AS}$ ,  $\varepsilon_{AS}$  sont déterminés à partir des paramètres  $(p_{AA}, p_{SS})$ ,  $(q_{AA}, q_{SS})$  et respectivement  $(\lambda_{AA}, \lambda_{SS})$ ,  $(\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{SS})$  par les règles de combinaisons usuelles intervenant dans l'approximation SMA [132]. Nous avons

ainsi :

$$p_{AS} = \frac{p_{AA} + p_{SS}}{2} ; q_{AS} = \frac{q_{AA} + q_{SS}}{2} \quad (3.19)$$

$$\lambda_{AS} = \sqrt{\lambda_{AA} \times \lambda_{SS}} ; \varepsilon_{AS} = \sqrt{\varepsilon_{AA} \times \varepsilon_{SS}} \quad (3.20)$$

Pour le paramètre  $\alpha_{AS}$  des moyennes arithmétiques puis géométriques des valeurs homoatomiques de chacune des espèces ont été envisagées sans donner une satisfaction totale pour la stabilité dynamique de la couche de surface. Finalement nous avons choisi pour  $\alpha_{AS}$  la valeur de  $\alpha_{SS}$  puisque c'est le substrat qui guide essentiellement l'adsorption d'un adatome. L'erreur commise par cette approximation ne doit pas excéder celle précédemment énoncée. Mais surtout cette hypothèse permet de conserver un plan de surface parfaitement stable sans qu'aucune reconstruction inattendue n'apparaisse.

La forme et la stratégie de recherche d'un potentiel satisfaisant ayant abouti, les calculs d'optimisation peuvent être effectués pour caractériser l'ensemble des propriétés de la couche adsorbée. Une précision doit être encore apportée concernant ce calcul. La relaxation vers l'intérieur du premier plan de surface a été prise en compte dans les calculs d'optimisation. Mais en comparant les valeurs obtenues avec et sans relaxation, nous avons constaté que les différences entre les deux énergies potentielles calculées étaient quasiment nulles car le potentiel est peu sensible à ce déplacement dans les calculs de structure d'équilibre. Il semble donc que ce phénomène soit seulement important lorsque la dynamique complète du système est étudiée.

### 3.3.3 Estimation des barrières de potentiel et discussion

Outre le calcul de la structure à l'équilibre de la monocouche d'adsorbats et l'influence des défauts sur le potentiel ressenti par chacun des adatoms (aspects traités dans la partie application), le but essentiel du programme de Monte Carlo Cinétique est de recenser l'ensemble des barrières de diffusion jouant un rôle au cours de la croissance et intervenant par conséquent dans l'expression des lois d'Arrhénius.

Notons que la portée des interactions joue un rôle dans l'évaluation des barrières de potentiel à franchir pour la diffusion dans un modèle de diffusion par saut. En effet, un atome se situant dans un site ternaire d'équilibre de la surface hexagonale de Pt(111) diffuse en général de site ternaire en site ternaire en passant par des positions ponts (bridge) entre deux atomes de surface. Ce déplacement de l'adatome s'effectue moyennant le passage d'une barrière de potentiel le séparant du site d'arrivée (comme on l'a vu dans la première partie). Or la hauteur de la barrière (le point selle) est fortement modulée par la présence d'adatoms voisins autour du site de départ et du site d'arrivée puisque le potentiel les prend en compte dans la sommation. Ainsi il faut recenser tous les environnements possibles pouvant apparaître dans le site de départ et/ou dans le site d'arrivée afin de

modéliser au mieux la diffusion. Il faut souligner que deux adatoms ne peuvent pas occuper simultanément deux sites ternaires les plus proches. En effet, dans une telle configuration, la distance entre ces deux adatoms est considérablement réduite par rapport à la distance premier voisin du solide. Par conséquent, l'énergie associée rend cette situation très improbable. Pour la même raison, le nombre de voisins de départ et d'arrivée ne peut pas excéder quatre. De même, toutes les configurations à  $N$  voisins ne sont pas permises. Il faut noter que celles autorisées présentent des barrières de potentiel peu dépendantes de l'arrangement des voisins du site de départ ou d'arrivée. Le résultat de cette étude fournit un ensemble de barrières de diffusion correspondant pour chacune à un environnement global donné et donc à un processus particulier dans le programme KMC. Ces barrières sont données dans le tableau suivant pour le système Ag/Pt(111) (figure 3.2) :

Ces barrières de diffusion seront ensuite entrées dans le programme de KMC pour étudier la cinétique de croissance des adatoms d'Ag. Cette démarche permet de gagner un temps en simulation précieux, par rapport à un calcul direct à l'intérieur du programme de la barrière à franchir pour un déplacement donné.

L'introduction du défaut dans la simulation se traduit par la multiplication des processus puisqu'il faut alors prendre en compte l'influence de celui-ci sur les déplacements des adatoms. Nous verrons qu'en général les défauts étendus tels que les marches se caractérisent par un fort puits attractif situé en leur pied. Ainsi, si les défauts de surface sont introduits dans la simulation, le nombre de processus atteint est de 62. Mais la donnée de l'ensemble des barrières de diffusion correspondant aux 62 processus intervenant alors, est fastidieuse et sans grand intérêt ici.

La validité du potentiel est à prouver rigoureusement de manière théorique mais déjà les valeurs des barrières de potentiel semblent être en accord avec d'autres estimations théoriques ou expérimentales. En effet, pour la diffusion pure d'un atome d'Ag sur la surface propre de Pt(111), la barrière expérimentale à franchir est estimée à 168 meV [143, 144] grâce à des mesures STM de densité d'îlots (lorsque l'agrégation est irréversible à basse température, la variation de la densité d'îlot en fonction des paramètres expérimentaux est connue et permet de déduire les barrières de diffusion). Cette mesure est à comparer avec d'autres études théoriques qui aboutissent à des hauteurs de barrière de l'ordre de 150 meV par DFT-LDA (théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation locale) [145] ou 200 meV par FP-LDA [146] où l'on s'affranchit de l'approximation du potentiel muffin-tin. Celle calculée ici avoisine les 140 meV et entre tout à fait dans les marges d'erreur acceptables pour ce système particulier. Il reste maintenant à confirmer la validité des autres barrières pour lesquelles nous n'avons aucune autre information. Cette confirmation ne pourra avoir lieu que grâce aux simulations KMC qui dans les conditions de l'expérience devront amener à des comportements globaux corrects. Le but avoué de cette approche n'est pas d'obtenir des hauteurs de barrières exactes (ce qui n'a pas de sens puisque le programme de KMC n'est performant que parce qu'il s'intéresse plus à des

		voisins départ				
		0	1	2	3	4
voisins arrivée		vois in	vois in	vois ins	vois ins	vois ins
0	vois in	<b>143</b> meV	<b>230</b> meV	<b>320</b> meV	<b>360</b> meV	<b>330</b> meV
1	vois in	<b>90</b> meV	<b>150</b> meV	<b>240</b> meV	<b>290</b> meV	<b>260</b> meV
2	vois ins	<b>20</b> meV	<b>150</b> meV	<b>240</b> meV	<b>200</b> meV	<b>210</b> meV
3	vois ins	<b>0</b> meV	<b>90</b> meV	<b>170</b> meV	<b>170</b> meV	
4	vois ins	<b>0</b> meV	<b>40</b> meV	<b>210</b> meV		

FIG. 3.2: *Barrières de diffusion à franchir lors de la diffusion par saut d'un adatome d'Ag adsorbé sur la surface de Pt(111) en fonction de son environnement.*

grandeurs statistiques) mais plutôt de s'acheminer vers des ordres de grandeur qui soient corrects pour interpréter et comprendre les phénomènes de croissance.

## Quatrième partie

### Applications : fabrication de nanostructures filiformes par auto-organisation

Depuis une décennie, un nombre considérable de travaux consiste à rechercher les conditions de fabrication de structures à l'échelle du nanomètre (les nanostructures). Ces travaux, malgré leurs avancées et leurs progrès, restent encore très difficiles à mettre en oeuvre maintenant. Par exemple, la manipulation d'adatoms par une pointe STM est vraiment très précise et permet de construire des formes quelconques mais demande un travail beaucoup trop important dans l'élaboration de structures plus larges surtout si elles sont destinées à la grande production. Par conséquent, la croissance auto-organisée apparaît le moyen le plus simple pour obtenir des structures stables sur les surfaces. C'est ainsi que l'adsorption d'atomes et de molécules sur des substrats métalliques, comme précurseur de la croissance devient d'un intérêt primordial pour la connaissance et la compréhension des systèmes de dimensions réduites et pour leurs possibles applications dans les nanotechnologies. Comme nous l'avons vu précédemment, la croissance et la nucléation au niveau d'une surface sont guidées essentiellement par les phénomènes de diffusion et d'agrégation qui jouent un rôle de tout premier ordre pour la fabrication de nanoobjets de taille et de forme voulues. Donc, en contrôlant la mobilité des atomes à l'aide de la température et de l'anisotropie directionnelle possible sur une surface, nous pouvons maintenant envisager de maîtriser de manière très simple la densité, la taille et la forme des îlots d'atomes formés pendant les phases de croissance. De plus, depuis peu, une stratégie nouvelle est apparue quant à la fabrication des surfaces. En effet, les défauts de surface étant présents irrémédiablement quelque soit la minutie employée lors de la préparation expérimentale, un effort important a été développé pour étudier leurs influences notamment dans les modifications des propriétés de structure et des propriétés dynamiques des couches adsorbées qu'ils engendrent. Les défauts sont devenus alors de par leurs propriétés particulières, non pas des pollueurs de surface mais des éléments incontournables dans la stabilité des nanostructures construites. Mieux, expérimentalement, des surfaces peuvent maintenant offrir des défauts contrôlés permettant de servir de moule pour la préparation de fils 1D ou de structures d'alliages confinés à 2D. Les surfaces vicinales présentent ainsi des marches régulières séparées de quelques dizaines d'angströms (Å) obtenues en clivant le cristal avec un angle de coupure très faible. L'utilisation expérimentale de ces surfaces a été mise en oeuvre dans le but de déterminer les meilleures conditions pour contrôler les processus de diffusion qui dépendent des caractéristiques du substrat et de l'adsorbat. A ce jour la croissance auto-organisée sur des substrats offrant des marches espacées régulièrement a augmenté considérablement l'ordre spatial des nanostructures. Mais la fabrication d'objets à l'échelle du nanomètre tels que les fils est un challenge difficile puisque la distribution liée à la taille de ces nanostructures est encore trop large à cause du caractère aléatoire du dépôt et de la diffusion des adatoms.

Des techniques expérimentales comme la diffraction d'atomes d'He rasants (HAS) permettent de suivre cet ordre spatial mais à longue échelle tandis que le STM permet lui de sonder l'ordre local. Ceci a permis de déterminer les condi-

tions expérimentales de température et de flux de dépôt pour former des nanofils sur des surfaces à défaut unique ou des surfaces vicinales et de s'affranchir par ce biais de l'intervention des phénomènes aléatoires dans la croissance. L'ensemble des applications abordées dans cette partie et étudiées au cours de la thèse ont pour but de trouver les conditions théoriques idéales de formation de nanostructures et plus particulièrement de nanofils. Une étude complète de l'influence des défauts étendus répétés périodiquement ou non est pour cela nécessaire. De même, la connaissance parfaite des géométries des structures d'équilibre de chacun des adsorbats est essentielle afin d'estimer les véritables énergies mises en jeu lors de la construction d'une couche atomique. Afin d'aborder les difficultés de manière progressive, nous étudierons d'abord de manière complète (analyses thermodynamique et hors-équilibre) un système constitué d'atomes de gaz rare (Xénon: Xe), dont les potentiels d'interaction peuvent être écrits sous forme de paire, adsorbés sur différentes surfaces métalliques: une surface montrant une anisotropie de diffusion (surface rectangulaire de Cuivre(110): Cu(110)) puis une surface totalement isotrope (la surface de Platine(111): Pt(111)) où seront présents sur chacune d'entre elles des défauts étendus. Les gaz rares présentent un certain nombre de particularités que nous ne trouvons pas dans le cas de systèmes métalliques. En effet, ils présentent des interactions relativement faibles entre eux et sont par conséquent beaucoup plus sensibles aux défauts de surface car la liaison avec ces sites est beaucoup plus marquée. De plus, à cause de leurs faibles interactions, les structures obtenues peuvent conduire à des phases commensurables, incommensurables ou totalement désordonnées selon les conditions de croissance et une étude rigoureuse de ces systèmes doit être engagée pour caractériser le mieux possible la formation de nanofils. Ensuite, afin de passer à des systèmes dont les applications pourront avoir lieu à température ambiante et pourront déboucher sur des propriétés physiques intéressantes, c'est-à-dire des systèmes pour lesquels les interactions sont d'un voire deux ordres de grandeur plus grand que les interactions entre gaz rares, l'adsorption et l'auto-organisation d'atomes métalliques adsorbés sur des substrats métalliques ont été mises en oeuvre. La seconde raison conduisant à leur étude est la vision d'avenir expérimental que pourront donner ces nanostructures métalliques grâce aux propriétés intrinsèques physiques (magnétique ou électronique) des atomes qui les constituent. La difficulté supplémentaire introduite par les métaux provient comme nous l'avons vu précédemment du type d'interaction à choisir pour les modéliser. Même dans le cas de modèles très simples, les interactions sont toujours non de paire ce qui peut engendrer des imprécisions importantes par rapport aux expériences et ces différences peuvent se retrouver y compris dans les théories les plus sophistiquées. Nous étudierons à nouveau l'ensemble des caractéristiques liées à ces systèmes et déterminerons les conditions de croissance de nanofils ou de nanostructures en fonction des données expérimentales. Le but avoué de ce travail n'est pas de caractériser exactement des grandeurs physiques mais plutôt de déterminer les aspects généraux conduisant à la formation de nanofils et de comprendre parfaitement le

rôle des défauts lors de la croissance de couches minces.

# Chapitre 1

## Croissance de gaz rares sur des surfaces métalliques

Nous présentons ici l'auto-organisation d'adsorbats de gaz rares guidée par les défauts de surface. Cette étude a porté essentiellement sur l'adsorption du xénon (Xe) sur un métal. Il s'agissait pour nous d'un test pour le KMC car nous connaissions parfaitement les caractéristiques structurales et dynamiques du Xe adsorbé sur une surface métallique. Nous voulions donc limiter les difficultés en commençant par un tel système et comprendre les effets cinétiques que nous soupçonnions. Après avoir rappelé rapidement les résultats des calculs d'optimisation et l'influence des marches, nous décrirons les phénomènes hors équilibre responsables de la formation de nanofils orientés dans des directions privilégiées. Dans un premier temps, le Xe est adsorbé sur une surface rectangulaire anisotrope, la surface de Cu(110) présentant deux défauts perpendiculaires, puis nous nous intéresserons à l'influence d'une surface isotrope, le Pt(111) sur l'organisation des atomes de Xe et les différences constatées lors du confinement de ces atomes sur des surfaces vicinales de Pt(997).

La première application proposée ici nous sert de test pour la détermination des conditions de création d'un nanofil. La démarche intellectuelle suivie tout au long de ce chapitre consistera d'abord à connaître l'ensemble des propriétés d'équilibre à 0K avant d'étudier d'un point de vue cinétique la croissance réelle des adsorbats et comparer les deux approches. Le sens choisi n'est pas issu du hasard puisque le programme numérique de KMC construit pour ce travail nécessite la connaissance parfaite de toutes les interactions potentielles entre les espèces.

## 1.1 Influence de l'anisotropie de surface : étude du système Xe/Cu(110). Construction d'un commutateur de nanofils

### 1.1.1 Géométrie d'équilibre et caractérisation des potentiels d'interaction

Pour caractériser la surface de Cu(110), nous choisissons un repère dont les axes  $\vec{X}$  et  $\vec{Y}$  sont orientés suivant les directions privilégiées  $[1\bar{1}0]$  et  $[001]$  du substrat, l'axe  $\vec{Z}$  représentant l'axe perpendiculaire au plan de surface. Dans cette étude, deux défauts étendus (marches) ont été introduits afin de comprendre leurs influences respectives sur la formation de structures d'atomes de Xe. Ils sont représentés sur la figure 1.1 et constituent une rupture de périodicité nette dans la première couche de surface engendrant nécessairement des conséquences importantes dans la croissance des atomes de Xe.

Les sites d'adsorption stables sur la surface de Cu(110) sont obtenus par une procédure de minimisation par gradient conjugué selon les trois coordonnées de l'espace du potentiel d'interaction total ressenti par l'adatome de Xe. Afin de pouvoir caractériser l'ensemble des sites du substrat de Cu(110) rapidement, nous donnons directement la carte de potentiel complète (figure 1.2) représentant l'énergie d'interaction optimisée par rapport à  $Z$ , ressentie par un atome de Xe seul de coordonnées  $X$  et  $Y$  fixées [147].

Les calculs d'optimisation d'énergie potentielle reflétant les positions d'équilibre à 0 K donnés par cette carte de potentiel montrent de façon claire que les marches perturbent fortement la vallée de potentiel que ressent le Xe quand il parcourt la surface de Cu(110). Les atomes de Xe occupent quelque soit le site d'équilibre, une position creux (ou hollow) correspondant à la coordination la plus forte, conséquence directe de l'énergie potentielle d'interaction choisie. Par conséquent, les sites les plus stables sont les sites de pied de marche dense (celle orientée selon  $[1\bar{1}0]$  ou  $\vec{X}$ ) présentant des puits égaux à  $-213$  meV tandis que la marche perpendiculaire offre des puits de potentiel légèrement supérieurs (de l'ordre de  $-205$  meV). Vient ensuite l'occupation des sites de terrasse (potentiel égal à  $-180$  meV) et enfin les sites de haut de marche offrant des potentiels excessivement plus larges. Les défauts étendus sont décrits, de façon générale, par un effet Schwoebel caractérisé par une barrière de potentiel à franchir beaucoup plus importante que sur la surface parfaite lorsque l'adatome veut passer d'une terrasse à une autre. Cet effet résulte en fait d'un excès (en bas de marche) ou d'un manque (en haut de marche) de coordination entraînant respectivement l'apparition d'un puits fortement attractif ou d'une barrière de potentiel qui provient directement de la forme du potentiel de paire de Lennard-Jones sensible tout particulièrement au nombre de voisins englobant l'atome dont le potentiel

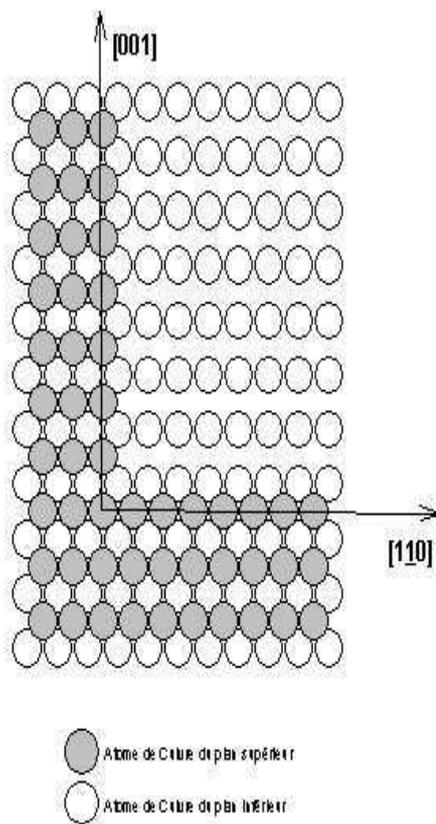


FIG. 1.1: *Surface de cuivre (110) présentant deux marches perpendiculaires.*

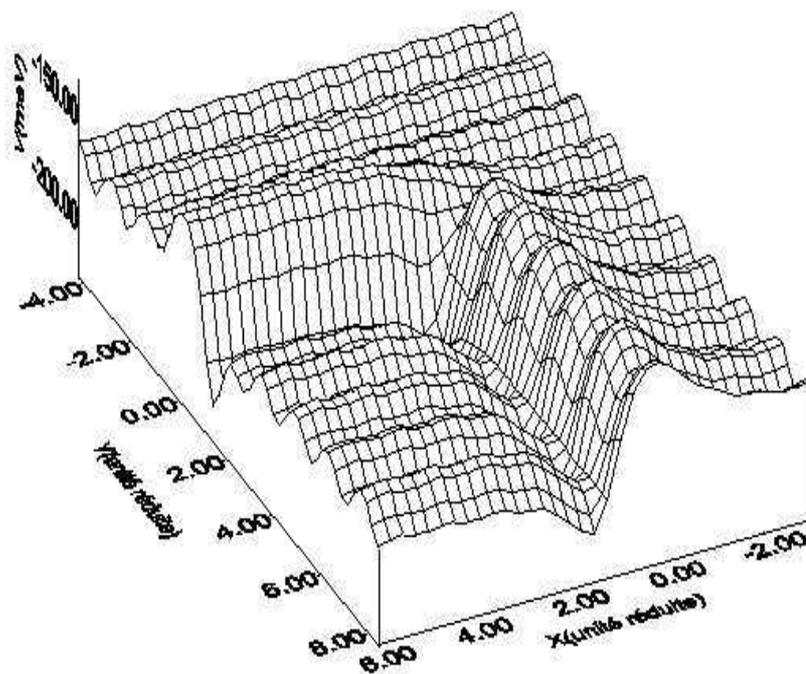


FIG. 1.2: Carte de potentiel ressenti par adatome de Xe sur une surface de Cu(110) présentant deux défauts perpendiculaires. Le premier est orienté selon  $[1\bar{1}0]$  (direction X) et l'autre selon  $[001]$  (direction Y).

est calculé. Bien que le défaut soit étendu, il faut bien souligner que la portée de l'influence de ce défaut est très courte. En effet, la marche ne perturbe le potentiel que sur deux à trois paramètres de maille au maximum. L'anisotropie de la surface se traduit quant à elle par des directions de diffusion pour lesquelles les barrières à franchir sont différentes. C'est ainsi qu'apparaissent des rigoles de potentiel où la corrugation est seulement de quelques meV dans les directions  $[1\bar{1}0]$  séparées par des barrières relativement hautes (de l'ordre de 20 meV) dans la direction perpendiculaire.

Que se passe-t-il maintenant si nous ajoutons un autre atome sur la surface? Pour simplifier, plaçons le premier atome dans sa position la plus stable. L'interaction entre adsorbat n'est pas nulle et la portée de cette interaction est assez forte ( $\approx 6 - 8 \text{ \AA}$ ). Ainsi non seulement deux atomes de terrasse se voient mais également deux atomes appartenant à des terrasses différentes successives interagissent. Le tracé des vallées de diffusion dans la direction des rigoles de potentiel  $[1\bar{1}0]$  montre cet effet. La barrière de potentiel Schwoebel présente lorsqu'un adatome est seul au-dessus de la marche (figure 1.3a) laisse sa place progressivement à un puits (figure 1.3b) qui peut même atteindre une valeur équivalente à celui situé sur la terrasse inférieure lorsque deux lignes d'atomes sont créées à cet endroit (cf. figure 1.3c).

Ce résultat est également applicable dans la direction perpendiculaire où seule la corrugation est modifiée par rapport à l'étude précédente (figure 1.3d). Nous voyons donc ici que le recensement des processus de diffusion et d'agrégation est crucial puisque des effets très fins doivent être pris en compte. Seule une analyse correcte des cartes de potentiel à un et plusieurs atomes donne donc ces renseignements.

Les calculs d'optimisation du potentiel à 0 K, représentatifs des structures à l'équilibre thermodynamique, montrent pour ce système particulier que l'occupation de la marche  $[1\bar{1}0]$  orientée selon les rangées denses est la plus favorable, donnant l'espoir de créer un fil atomique ordonné dans cette direction. Ils montrent également que la diffusion est très certainement favorisée dans les rigoles de potentiel où les barrières sont peu importantes, alors que la direction perpendiculaire semble moins propice à ce phénomène et ce à cause de l'anisotropie de la surface. Ces derniers calculs ne sont que des estimations de l'état d'équilibre thermodynamique et ne prennent pas en compte l'ensemble des processus cinétiques qui peuvent amener un désordre dans la formation d'une couche d'atomes de Xe, notamment si les effets de température sont introduits.

### 1.1.2 Construction du commutateur de nanofils

Les expériences ont été effectuées à l'aide d'un microscope à effet tunnel (STM) à température variable [148, 149]. L'appareil dont dispose l'équipe du Professeur Zeppenfeld à Linz peut balayer des températures comprises entre 10 et 400 K à des pressions inférieures à  $10^{-10}$  mbar. Pour l'étude de l'adsorption du Xe sur la

Courbes de diffusion

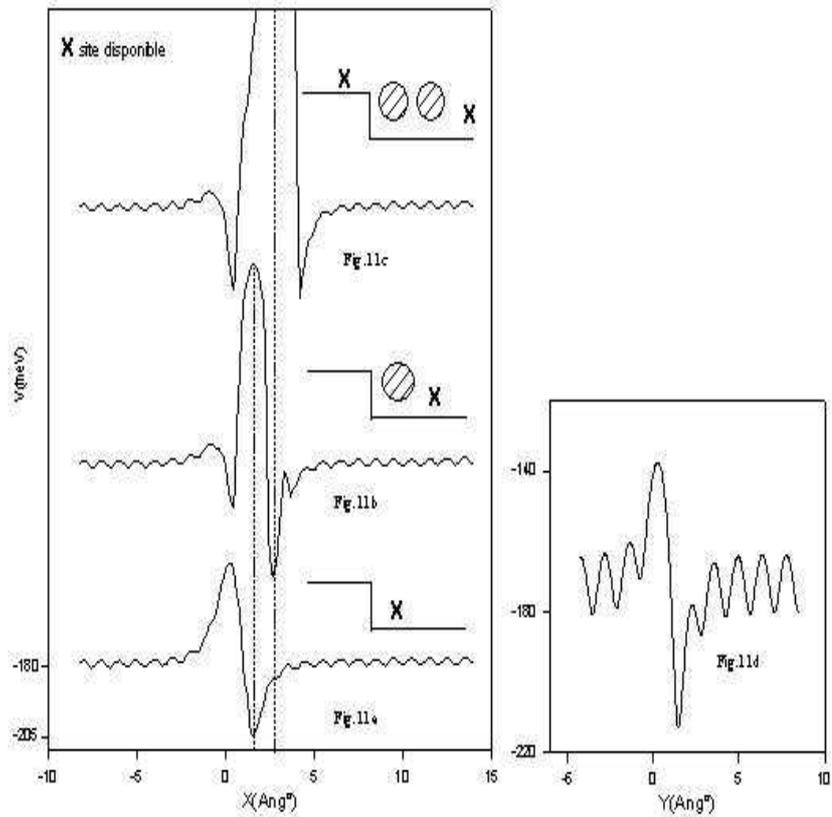


FIG. 1.3: Chemins de diffusion selon  $[1\bar{1}0]$

a - Marche nue

b - Marche habillée par une ligne d'adatoms

c - Marche habillée par deux lignes d'adatoms

d - Chemin de diffusion selon  $[001]$  pour une marche nue.

surface de Cu(110) anisotrope, le STM a été utilisé à des températures variant de 10 à 80 K, limitant ainsi la désorption de l'adsorbat.

A basses températures (13 K), les images STM montrent deux types de marches. Les unes sont orientées selon la direction dense  $[1\bar{1}0]$  et les autres, plus rugueuses forment plutôt des coins constitués par deux marches perpendiculaires orientées respectivement selon  $[001]$  et  $[1\bar{1}0]$ . En effet, les marches  $[001]$  ne sont pas stables car elles ne sont pas suffisamment coordonnées et en général nous favorisons la création de marche  $[1\bar{1}0]$  dans la direction dense. A 13 K et dès le début de la croissance, seules ces marches rugueuses sont décorées par de petits îlots de Xe. Nous pouvons également distinguer sur les terrasses des petits agrégats de 20 à 40 Å de diamètre mais aucun atome de Xe n'est venu s'adsorber sur les marches denses  $[1\bar{1}0]$ . Lorsque le taux de recouvrement en Xe augmente, les îlots préformés sur la surface (terrasses et défauts) continuent de croître régulièrement. Il faut noter également l'apparition d'une croissance à partir du haut des marches  $[001]$  uniquement lorsque la marche est habillée en bas. Si le xénon est adsorbé à plus hautes températures (40 K), l'étape initiale de l'adsorption est complètement différente. En effet nous pouvons constater sur les clichés STM qu'à 40 K, ce sont maintenant les marches denses  $[1\bar{1}0]$  qui sont complètement habillées alors qu'à 13 K, elles étaient quasiment vides. Il faut souligner également qu'à 40 K, aucun îlot n'a poussé à partir du haut des marches  $[1\bar{1}0]$  même lorsque celles-ci sont remplies d'adatoms de Xe. Seuls quelques îlots denses au milieu des terrasses sont observables, car l'énergie thermique est suffisante pour réorganiser les structures.

L'ensemble des calculs de potentiel ne permettent pas d'interpréter ces résultats expérimentaux correctement. L'habillage des marches à basses températures et la formation d'une structure sont contraires aux prédictions thermodynamiques.

Nous comprenons donc qu'ils sont certainement dus à des effets cinétiques lors du dépôt, de la diffusion et de l'agrégation. Nous avons donc cherché la solution et l'interprétation physique de ce phénomène et pour démontrer ces expériences, la solution qui s'impose à nos yeux est l'étude de la croissance du Xe par une méthode utilisant notre programme de type KMC. Le programme utilisé ici est plus simple que celui qui sera utilisé pour les espèces métalliques puisque les interactions latérales sont toutes de paire et donc s'additionnent en fonction du nombre de plus proches voisins entourant un adatome donné. C'est donc plutôt un modèle de type BBM (Bond Breaking Model) qui sera utilisé dans ce cas particulier.

### 1.1.3 Basses températures

La marche  $[001]$  simulée dans cette application est parfaitement droite et ne présente pas une succession de petites dents formées par des coins perpendiculaires. Néanmoins, l'approximation faite ici d'une marche droite ne perturbe pas le phé-

nomène physique à démontrer à savoir l'obtention d'une nanostructure orientée non prédite par les calculs de potentiel. A basses températures, les adatoms de Xe se déplacent exclusivement dans les rigoles  $[1\bar{1}0]$  dans lesquelles ils ont été déposés car l'agitation thermique n'est pas suffisante pour leur permettre de traverser la barrière séparant deux rigoles adjacentes (figure 1.4).

Il en résulte une occupation des puits de potentiel de la marche la moins stable potentiellement (i.e. celle perpendiculaire aux rigoles et orientée selon  $[001]$ ) car c'est la seule à être accessible par diffusion et la formation d'un fil quasiment complet en bordure de ce défaut. Nous pouvons également constater l'apparition de petits îlots sur la terrasse due aux interactions latérales attractives de l'ordre de 20 meV entre les Xe suffisantes pour contrer l'agitation thermique. L'autre marche est quasiment vide car elle n'est pas accessible par diffusion et seuls les atomes tombés directement dedans par dépôt l'occupent. Nous pouvons également constater que, comme lors des expériences, le haut de marche  $[001]$  est occupé une fois que le bas de cette marche a été rempli confirmant ici les premières hypothèses données dans l'étude thermodynamique.

#### 1.1.4 Hautes températures

Lorsque la température est égale à 60 K, les adatoms de Xe ont suffisamment d'énergie thermique pour scruter l'ensemble des sites de surface et venir occuper les sites les plus stables proposés. Nous voyons alors apparaître un fil complet et compact orienté selon la marche dense  $[1\bar{1}0]$ . Le rapport d'occupation entre les deux marches est maintenant clairement inversé comme nous pouvons le constater sur les clichés numériques et ce n'est que lorsque le fil dans la marche  $[1\bar{1}0]$  est complet que celui selon  $[001]$  se remplit à son tour entièrement car offrant à cet instant les sites les plus stables (figure 1.5).

#### 1.1.5 Conclusion

Les simulations faites à basses et hautes températures confirment les deux régimes de croissance observés expérimentalement. Lorsque l'agitation thermique est faible (basses températures), le régime thermodynamique est annihilé au profit d'un régime cinétique où seuls les sites de marches accessibles par diffusion sont occupés. A l'inverse, lorsque la température est suffisante, le régime cinétique disparaît pour laisser sa place à l'occupation des sites les plus stables sur la surface. Dans ce régime, l'activation thermique est importante ce qui permet aux adatoms d'accéder aux sites les plus favorables. Le fil résultant dans la marche  $[1\bar{1}0]$  est donc beaucoup plus compact que dans le régime cinétique et les îlots de surface subiront également le même effet. La réorganisation des atomes pour optimiser leurs liaisons s'est donc effectuée librement dans la simulation grâce à la température. Entre ces deux limites, nous pouvons constater l'apparition d'un régime intermédiaire pour lequel la probabilité de nucléation est comparable pour

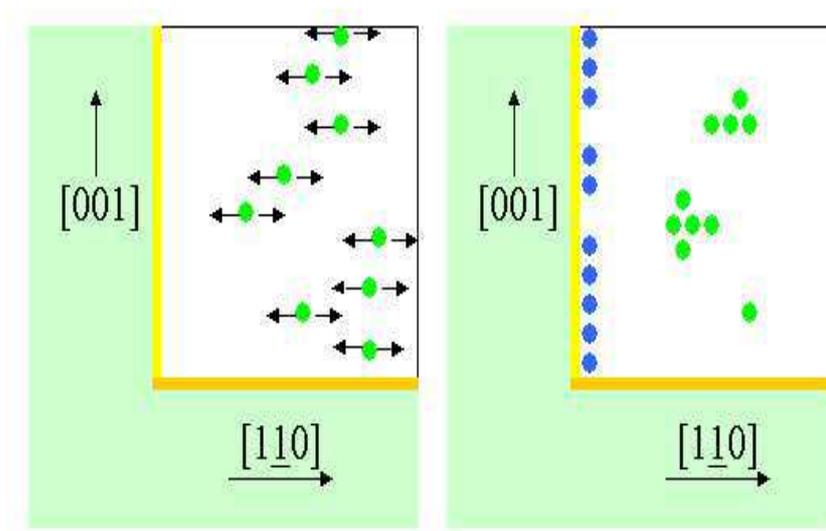


FIG. 1.4: A basses températures, la diffusion est permise uniquement dans la direction  $[1\bar{1}0]$ . Les atomes ne peuvent alors occuper que la marche  $[001]$  la moins stable. Un îlot ne pourra pas se réorganiser en une forme compacte car l'interaction latérale entre les adatoms est trop forte à ces températures.

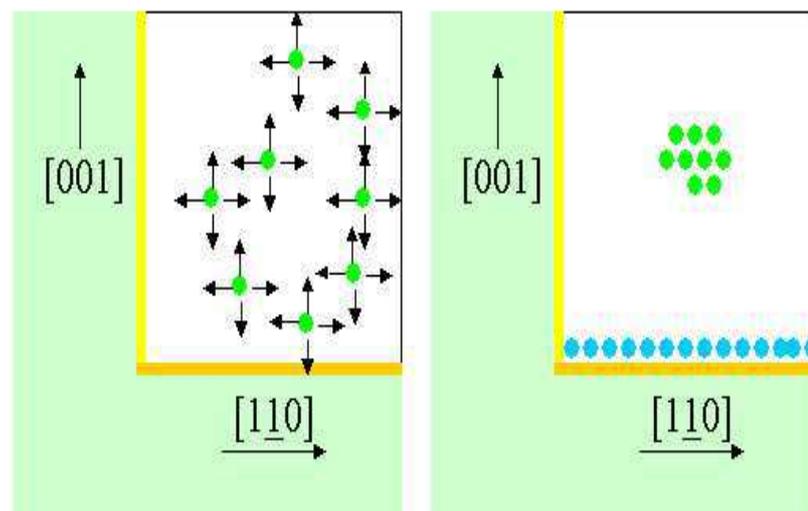


FIG. 1.5: A hautes températures, la diffusion est permise dans toutes les directions. Les atomes peuvent alors s'organiser pour rechercher leur position thermodynamique correspondant à l'occupation de la marche  $[1\bar{1}0]$ . Un îlot optimisera également son énergie en étant le plus compact possible.

les deux marches. La surface rectangulaire de Cu(110) et l'agrégation réversible est donc un excellent candidat pour étudier l'influence de l'anisotropie de diffusion puisque les effets des corrugations le long des deux directions de diffusion sont différents. De plus, les deux marches apparaissant sur ces surfaces ont un caractère différent. La mobilité des adatoms va donc être non seulement guidée par la température du substrat mais également par l'influence de sa géométrie et nous pouvons ainsi contrôler la morphologie des agrégats à l'aide de l'anisotropie de surface. Nous avons donc construit ici, une sorte de commutateur de nanofil de Xe dont l'orientation est gouvernée essentiellement par l'anisotropie de surface et par la température (figure 1.6).

Il faut souligner cependant que les simulations ne peuvent pas reproduire l'apparition d'îlots larges et compacts dès les basses températures comme le prévoient les expériences simplement parce que les interactions latérales entre les adatoms de Xe sont surestimées dans notre étude. De tels îlots sont obtenus en simulation seulement pour des températures nettement supérieures aux expériences et de l'ordre de 40 K. Cette première application du modèle de croissance à un cas réel simulant les expériences prouve l'importance des caractéristiques des potentiels dans les phénomènes cinétiques de croissance. Les imprécisions sur les potentiels utilisées expliquent notamment les différences en température obtenues entre expérience et théorie [150]. D'autres limitations sont à souligner dans ce modèle. En effet, les barrières de diffusion sont loin d'être largement supérieures à l'énergie thermique. L'utilisation même d'une loi d'Arrhénius pour la diffusion est donc déjà à remettre en cause et explique à nouveau les écarts avec les données expérimentales. Une dernière hypothèse pourrait également avoir des conséquences sur les écarts entre expérience et théorie. Nous avons volontairement supposé que la vitesse d'arrivée de l'adatome sur la surface était nulle et que l'adatome n'avait pas besoin de la relaxer en se déplaçant. La corrugation étant quasiment nulle nous pourrions imaginer que ce processus pourrait amener plus vite les adatoms vers les marches et ainsi favoriser une diminution des températures théoriques et donc un meilleur accord avec les expériences.

## **1.2 Article : Effet de l'anisotropie de diffusion sur la croissance et la nucléation du Xe adsorbé sur la surface de Cu(110)**

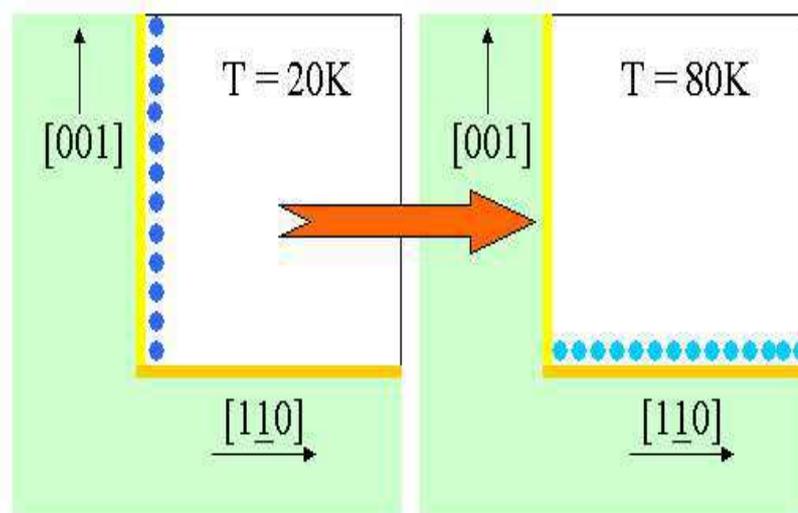


FIG. 1.6: Commutateur de nanofil. En fonction de la température, on passe d'un régime cinétique à un régime thermodynamique. L'habillage des marches est alors inversé.

## 1.3 Etude d'une surface isotrope : adsorption du Xe sur la surface de Pt(111)

### 1.3.1 Présentation de la surface et de la géométrie d'équilibre

La surface hexagonale de Pt(111) diffère de celle de Cu(110) car elle offre aux adsorbats une isotropie de diffusion parfaite. La caractérisation de l'interaction entre cette surface et l'adsorbat de Xe doit nous permettre comme dans l'étude précédente de déterminer l'ensemble des sites stables de la surface de Pt(111), les vallées de diffusion permises et la géométrie d'équilibre qu'une monocouche de Xe adopte sur une telle surface. La démarche est donc strictement la même mais seule la forme de l'énergie potentielle d'interaction adsorbat-substrat change.

Dans cette étude, des défauts étendus (marches) ont été introduits tous les 60 Å afin de comprendre leurs influences respectives sur la formation de structures d'atomes de Xe à partir d'une surface isotrope. La présence de la marche entraîne à nouveau une singularité du potentiel et l'apparition d'un effet Schwoebel [133, 135]. Ainsi, sur une telle surface les sites les plus stables sont les sites ternaires (les plus coordonnés) de marche comme pour la surface de Cu(110) mais la profondeur du puits change atteignant  $-350$  meV. Quant aux sites situés en haut de marche, ils présentent des puits beaucoup moins importants de l'ordre de  $-230$  meV à cause du manque de coordination. Les sites hollow de terrasse offrent des profondeurs de puits de l'ordre de  $-255$  meV. Thermodynamiquement, la formation d'un fil de Xe en bordure du défaut est donc possible mais une étude cinétique doit être mise en oeuvre afin de dégager les paramètres importants dans un tel cas particulier de diffusion isotrope.

### 1.3.2 Conditions cinétiques de formation d'un nanofil de Xe sur une surface isotrope de Pt(111)

Les simulations KMC ont été effectuées dans le cadre de l'adsorption du Xe sur une surface de Pt(111) afin d'étudier les conditions de formation d'un fil de Xe sachant que toutes les interactions potentielles entre les espèces étaient déjà connues. Le modèle de simulation utilisé est encore le BBM car les interactions entre les adsorbats sont de paire. Sur une surface triangulaire, la diffusion du Xe a lieu le long des vallées de potentiel perpendiculaires au site bridge entre deux atomes de substrat adjacents sur un triangle. Par conséquent la diffusion est isotrope dans les six directions de la surface sauf au niveau des marches qui rompent la périodicité et empêchent ainsi une ou deux directions de diffusion

(figure 1.7).

A basse température ( $T=20$  K) et un flux comparable aux expériences ( $F=1$  ML/s), la croissance est guidée par le dépôt plutôt que par la diffusion. En effet, compte tenu de l'apport important de particules sur la surface en des temps très faibles, ceux-ci n'ont pas le loisir de diffuser suffisamment et scruter l'ensemble de la surface. Le nombre de collisions entre les adatoms devient donc de plus en plus important, entraînant la création de nombreux îlots en surface car les interactions latérales suffisent à compenser l'énergie thermique possédée par chaque adatome. Par conséquent, les marches sont partiellement décorées par les atomes de Xe. Nous retrouvons comme dans l'exemple précédent un régime cinétique. A l'inverse, si  $T$  augmente ( $T=60$  K) les atomes de Xe disposent alors de suffisamment d'énergie thermique pour visiter les sites du substrat et trouver une position d'équilibre. Ils ont donc la capacité d'habiller complètement la première puis la deuxième ligne le long des marches qui correspondent aux sites les plus stables potentiellement de la surface. Une fois ces deux premiers fils formés, l'influence de la marche n'est plus perceptible et les atomes restants forment alors des petits îlots sur la surface ou viennent continuer la progression du front de marche mais les probabilités de ces deux phénomènes sont alors comparables.

L'habillage préférentiel des marches s'explique aisément. Si l'énergie thermique favorise une diffusion rapide des adatoms leur permettant de chercher leur position d'équilibre thermodynamique alors l'habillage du défaut aura lieu. Par contre, une limitation diffusionnelle favorisera l'apparition d'un état métastable que nous dirons état cinétique. Cette limitation diffusionnelle peut très bien correspondre à un flux d'atomes beaucoup trop grand favorisant l'aggrégation sur la surface ou au blocage d'une direction de diffusion due à une trop faible température dans le cas d'une surface anisotrope.

### 1.3.3 Conclusion

Au vu de ces résultats, il est maintenant possible de former des nanostructures auto-organisées en utilisant les défauts et de sélectionner l'orientation de ces structures en bas des marches en fonction de la température. Néanmoins les caractéristiques cinétiques et notamment l'influence du flux de dépôt sont non négligeables. Un flux trop fort empêche les adatoms de scruter, par diffusion, la surface. Ceux-ci s'agrègent alors beaucoup trop vite et forment des clusters sur la surface, empêchant par conséquent tout habillage de marche par des fils atomiques. Dans un cas extrême, nous passons même à un régime de percolation où les adatoms n'ont plus la possibilité de diffuser et n'occupent plus que les sites de la surface aléatoirement par dépôt.

L'influence du taux de recouvrement sur l'habillage des marches permet de constater qu'une augmentation de ce taux favorise la décoration d'une seconde ligne de Xe aux bords de marches de Pt(111) lorsque le régime de diffusion est dominant. Sur la surface de Cu(110), le régime cinétique se traduit à 20 K lorsque

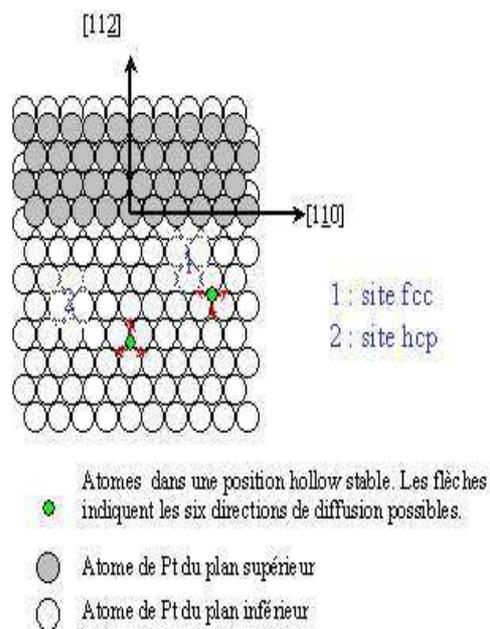


FIG. 1.7: Chemins de diffusion possibles sur une surface hexagonale selon le type d'empilement de l'adsorbat. La marche présente sur la surface est une marche de type B. La marche de type A présente des atomes de terrasses inférieure et supérieure alignés et non décalés comme dans la marche B.

la marche  $[001]$  est rapidement remplie tandis que la marche perpendiculaire  $[1\bar{1}0]$  est quasi vide. Par contre lorsque la température augmente, la marche la plus stable  $[1\bar{1}0]$  est complètement occupée et seule une augmentation du taux de recouvrement permettrait de favoriser l'apparition d'un fil dans l'autre marche. En effet, à plus hautes températures nous sommes en régime thermodynamique et une fois que les puits de la marche  $[1\bar{1}0]$  sont occupés ce sont ceux selon  $[001]$  qui sont les plus profonds.

Les premières études concernant la croissance de nanostructures contrôlées d'adsorbats modèles sont donc très concluantes. La généralisation de ce travail peut être envisagée et nous amener maintenant à l'étude de l'influence des défauts sur l'adsorption d'espèces métalliques beaucoup plus intéressantes d'un point de vue technologique mais plus compliquées puisque les interactions sont non plus de paire et d'un à deux ordres de grandeur plus importants. Malgré ces différences, les caractéristiques globales liées à l'introduction du défaut doivent rester les mêmes que pour les gaz rares si nous souhaitons utiliser ces défauts pour auto-organiser la croissance des adatoms.

## **1.4 Article : Effet de la géométrie et de l'orientation des défauts sur la croissance d'adsorbats**



## Chapitre 2

# Etude du confinement des atomes : formation de nanofils métalliques parfaits

Les premières applications sur les gaz rares ont clairement montré l'importance des phénomènes cinétiques dès les phases embryonnaires de la croissance. La recherche de l'équilibre thermodynamique ne suffit plus à caractériser la géométrie des clusters ou des structures adoptées par la matière. De plus, les défauts de surface ont permis de par leur présence et les puits attractifs profonds qu'ils proposent, d'agir comme des organisateurs structuraux pour les adatoms de gaz rares adsorbés et non plus comme des entités polluantes présentes fatalement sur toute surface. Avec la volonté d'aller toujours plus vers des applications industrielles hypothétiques, l'étude suivante s'est penchée sur l'adsorption d'espèces métalliques. Comme nous l'avons vu précédemment, les énergies potentielles d'interaction mises en jeu sont très différentes de celles trouvées dans les systèmes composés de gaz rares et il est impossible de transposer nos connaissances précédentes aux métaux sans une étude précise de fond. Nous avons donc choisi le système argent adsorbé sur une surface de platine qui est considéré comme un système modèle car des nombreux travaux expérimentaux sont disponibles. Nous avons d'abord étudié le cas d'une marche singulière. Ensuite, une fois les bases posées, d'autres surfaces plus particulières et parfaitement caractérisées d'un point de vue expérimental, les surfaces vicinales, ont été envisagées. Celles-ci présentent des défauts étendus qui se répètent très régulièrement et espacées par des terrasses de Pt(111) de quelques dizaines d'Å. Nous espérons ainsi que la multiplicité des défauts et leur périodicité très marquée nous permettront de mieux contrôler l'ordre spatial des nanostructures et d'obtenir des nanofils isolés et parfaitement reproduits comme dans un réseau parfait idéal.

## 2.1 Croissance d'atomes d'argent sur une surface isotrope de Pt(111).

### 2.1.1 Energie potentielle d'interaction Métal-Métal et optimisation des interactions Ag/Pt(111)

L'énergie d'interaction optimisée par une procédure de gradient entre les atomes d'Ag et ceux de la surface de Pt(111) présentant un défaut étendu se caractérise par les mêmes observations que celles obtenues pour les gaz rares. La principale différence provient des valeurs des puits et barrières envisagés maintenant. Typiquement, les marches se caractérisent par un puits d'adsorption de l'ordre de 3 eV alors que dans le cas de gaz rares ces valeurs étaient dix fois moins importantes. De même, les vallées de diffusion de la surface isotrope ne montrent plus des barrières d'environ 10 à 20 meV mais plutôt des barrières de quelques centaines de meV. Les échelles de potentiel sont donc totalement différentes dans le cas des métaux principalement à cause d'un recouvrement des orbitales électroniques plus marqué pour les systèmes métalliques. L'adsorption de l'Ag au niveau du défaut se caractérise également par un effet Schwoebel important et nous permet par conséquent de dresser la même conclusion thermodynamique que celle énoncée pour le Xe à savoir qu'il est possible de créer un fil d'Ag, au moins en théorie, sur une surface de Pt(111) à défaut en bordure de celui-ci. Il faut également souligner que les calculs d'optimisation du potentiel dans le cas d'une monocouche d'Ag adsorbée sur une surface de Pt(111) font apparaître une structure  $(1 \times 1)$  (figure 2.1), structure également retrouvée dans le cas d'autres métaux comme le Co ou le Cu adsorbés également sur le Pt(111) malgré les différences de paramètre de maille entre toutes ces espèces.

Les structures commensurables simples trouvées pour ces trois métaux sont dues à l'influence du substrat sur la monocouche. En effet, les puits de potentiel liés aux interactions avec le substrat sont très profonds et la corrugation vue par les adatoms est nettement supérieure à l'interaction latérale entre eux. Ceux-ci sont ainsi piégés par la surface et n'optimisent pas au maximum leurs interactions mutuelles car ceci n'amènerait pas à la configuration la plus stable. Soulignons que de nombreux travaux théoriques aboutissent aux mêmes conclusions mais avec l'apparition parfois dans la monocouche de dislocations.

Pour justifier ces hypothèses thermodynamiques et déterminer les conditions de température et de dépôt pouvant amener au nanofil, il faut prendre en compte tous les phénomènes cinétiques intervenant au cours de la croissance à l'aide du KMC et vérifier si leur prise en compte modifie ou non la formation de nanostructures d'Ag.

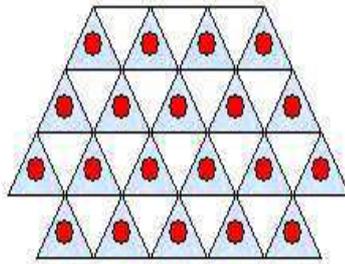


FIG. 2.1: *Structure (1 × 1) adoptée par les atomes métalliques sur le Pt(111) en présence ou non de défauts.*

### 2.1.2 Croissance des adatoms d'Ag: étude par simulations KMC

Les images STM fournies par le l'Ecole Polytechnique de Lausanne (EPFL) [151, 152] sur la croissance submonocouche d'atomes d'Ag sur une surface de Pt dans des conditions de température et de flux données (figure 2.2) sont bien loin des prédictions thermodynamiques proche d'une structure  $(1 \times 1)$  prédite par nos calculs de potentiel.

Avant de pouvoir comprendre comment la marche peut influencer la croissance, il faut déjà être capable avec les modèles de potentiel et de cinétique de croissance choisis ici de comprendre et de reproduire la forme générale de l'îlot d'Ag construit sur une surface de Pt dans les mêmes conditions que celles de l'expérience. En effet, cet agrégat dendritique construit sur une surface hexagonale présente étonnamment non pas six directions privilégiées de croissance comme tout à chacun pourrait s'y attendre mais seulement trois.

Nous connaissons déjà l'explication à cela car H. Brüne, en analysant la diffusion d'un adatome d'Ag à l'aide d'un modèle EMT (Effective Medium Theory) autour d'un cluster stable hexagonal (stable car offrant une compacité maximum) avait constaté que les barrières de diffusion étaient fortement anisotropes (figure 2.3) lorsque l'adatome voulait rejoindre les sites les plus stables connectés à deux voisins de l'îlot hexagonal. Nous avons étudié de la même façon que Harald Brune [153] la diffusion d'un adatome d'Ag autour d'un cluster hexagonal d'Ag mais avec notre modèle de potentiel de type SMA. Cette première application nous permettra en outre de mieux saisir l'importance de la prise en compte des voisins de départ et d'arrivée dans le calcul des barrières de potentiel et le dénombrement des processus de diffusion qui en découle. Les différences générales observées entre les deux approches sont minimales et le chemin de diffusion de cet adatome d'Ag est le suivant :

D'après la figure 2.3, nous comprenons bien pourquoi un îlot d'Ag n'a pas une croissance avec six branches privilégiées mais seulement trois. En effet, lorsqu'un atome arrive en diffusant au niveau d'un site C coordonné à un seul autre, qui n'est pas le plus stable d'un point de vue potentiel, il peut avoir accès à deux sites très stables de coordination plus grands, les sites E et A. Potentiellement, ces deux sites sont équivalents mais leur accès est différent. Nous pouvons constater qu'il sera beaucoup plus aisé pour l'adatome de diffuser vers E en franchissant deux petites barrières de potentiel plutôt qu'aller vers A en passant par B où là, la barrière est nettement plus conséquente et donc la probabilité d'effectuer ce mouvement plus faible. Ainsi, statistiquement, un site hautement coordonné sur deux sera occupé ce qui explique l'apparition d'un îlot dendritique avec seulement trois branches qui ont poussé (figure 2.4).

Les simulations KMC doivent confirmer un tel phénomène. Néanmoins, il faut pour cela prendre en considération les caractéristiques non de paire du potentiel notamment la présence d'adsorbats voisins dans les sites de départ et/ou d'arrivée



FIG. 2.2: Image STM montrant l'adsorption et la croissance d'Ag sur une surface de Pt(111).  
 $T = 120 \text{ K}$ ,  $F = 10^{-3} \text{ ML/s}$  [151, 152].

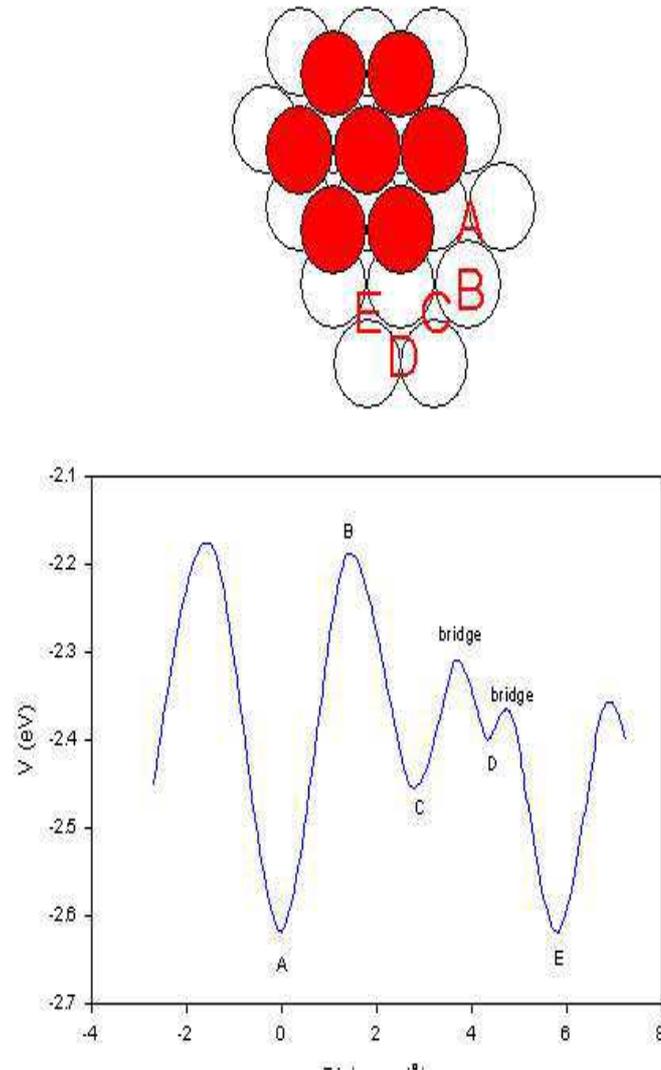


FIG. 2.3: Diffusion anisotrope d'un adatome d'Ag autour d'un agrégat hexagonal d'Ag adsorbé sur une surface de Pt(111). Pour aller dans les puits les plus stables, la diffusion autour de l'îlot est différente lorsque l'atome se trouve dans un site C, favorisant ainsi le remplissage des sites E.

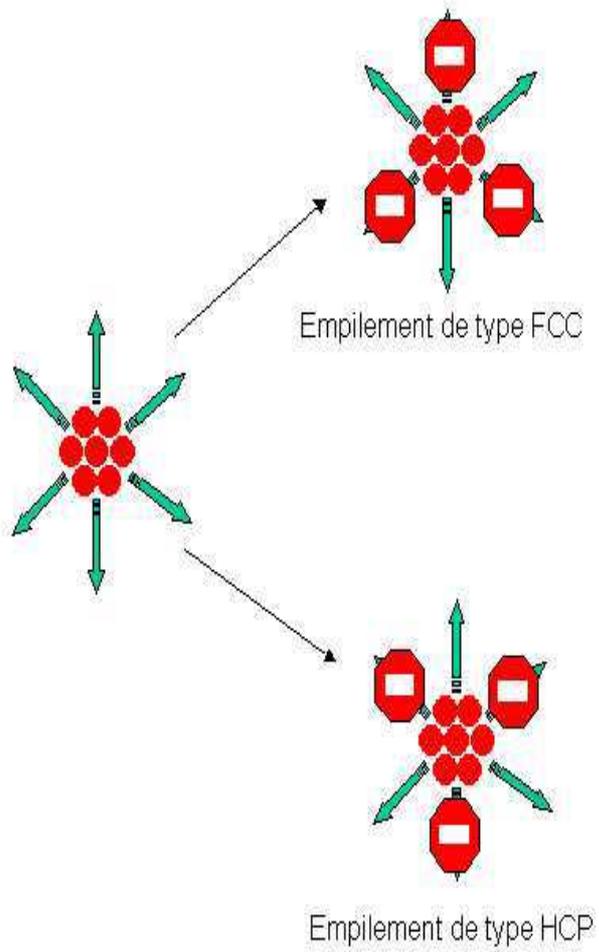


FIG. 2.4: *En théorie, un agrégat hexagonal peut croître selon six directions. Sur la surface de Pt(111), selon le type d'empilement des adatoms, trois directions sont empêchées par l'anisotropie de la vallée de diffusion autour de l'îlot.*

qui peuvent comme nous venons de le démontrer abaisser fortement la barrière. Ici, le modèle que nous utilisons est un modèle de sites, de sorte que le site B n'existe pas intrinsèquement car il augmenterait considérablement le nombre de chemins de diffusion à prendre en compte. Ainsi pour se détacher du point C, un adatome doit passer par le point D pour se rendre en E ou alors quitter l'îlot et revenir par un autre chemin pour accéder à A. Les premières simulations effectuées en prenant en compte les 62 processus comptabilisés et toutes les barrières de potentiel correspondantes calculées avec le potentiel SMA permettent d'arriver aux observations suivantes (figure 2.5) :

Les couleurs différentes permettent de différencier les occupations des sites fcc (sites de type 1 montré sur la figure 1.7) des sites hcp (sites de type 2 sur 1.7) et ainsi de séparer les agrégats dont la croissance est opposée en orientation. En effet, les calculs d'optimisation de l'énergie potentielle ont abouti aux mêmes puits et barrières pour les deux types d'empilement. Le modèle KMC, se basant principalement sur les valeurs de ces énergies, ne nous permet donc pas de supprimer l'un des deux arrangements. Mais en toute rigueur et d'après les clichés expérimentaux [123], les clusters occupant les sites hcp ne devraient pas croître pour des raisons de stabilité mais actuellement aucune forme de potentiel n'est réellement capable de trouver un écart palpable entre les deux orientations, entraînant nécessairement dans les simulations à l'apparition des deux géométries pour les clusters sauf si une est exclus arbitrairement dans les bases de l'algorithme [154, 155, 156]. Outre ce léger détail pour lequel il nous est impossible d'intervenir sauf en imposant peut-être un rayon de coupure beaucoup plus haut dans la sommation du potentiel pour différencier les énergies, ou interdire l'occupation des sites hcp, la forme générale des îlots d'Ag dans les mêmes conditions que l'expérience est assez bien reproduite avec le modèle KMC et dans des temps de calculs appréciables (quelques heures). Par conséquent, les barrières de potentiel utilisées dans le modèle de simulation numérique semblent être bien adaptées pour caractériser la croissance des atomes Ag adsorbés sur une surface de Pt(111). Les épaisseurs de chacune des dendrites des agrégats (de l'ordre de 10 rayons atomiques) sont néanmoins trop importantes par rapport aux clichés STM (2 à 3 atomes). Cette différence peut être attribuée aux calculs des barrières à la diffusion autour d'un cluster qui sont un peu trop faibles et autorisent donc trop de relaxation des Ag vers une position stable. Afin de quantifier les erreurs faites sur le potentiel et de vérifier l'hypothèse précédente, d'autres simulations ont été effectuées en augmentant la barrière à la diffusion le long du cluster. Ceci revient en réalité à augmenter le piégeage des adatoms lors de l'agrégation. Typiquement en modifiant de 15% les processus correspondant à une diffusion en présence de 2 voisins au maximum (augmentation des barrières à la diffusion isolée, à la diffusion avec un seul voisin et à la diffusion avec deux voisins) et en s'affranchissant de tous les autres processus (qui n'interviennent que minoritairement à cette température) afin d'accélérer les temps de simulation, nous obtenons le cliché représenté sur la figure (2.6) :

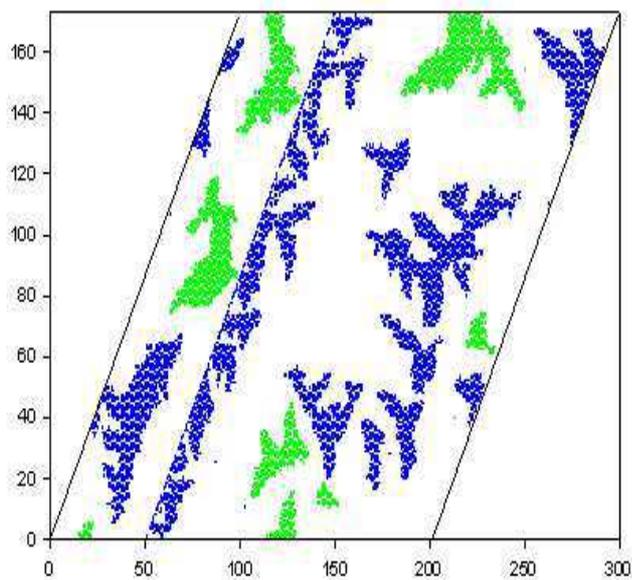


FIG. 2.5: *Simulation KMC dans les conditions  $T = 120$  K et  $F = 10^{-3}$  ML/s. Les atomes en bleu sont les atomes adsorbés sur la surface de Pt(111) contenant une marche orientée selon  $[\bar{1}\bar{1} 0]$  et occupant les sites FCC. Ceux en vert occupent les sites HCP. Les îlots d'Ag adoptent une géométrie dendritique avec trois directions de croissance privilégiées sur les terrasses et seulement deux dans le défaut.*

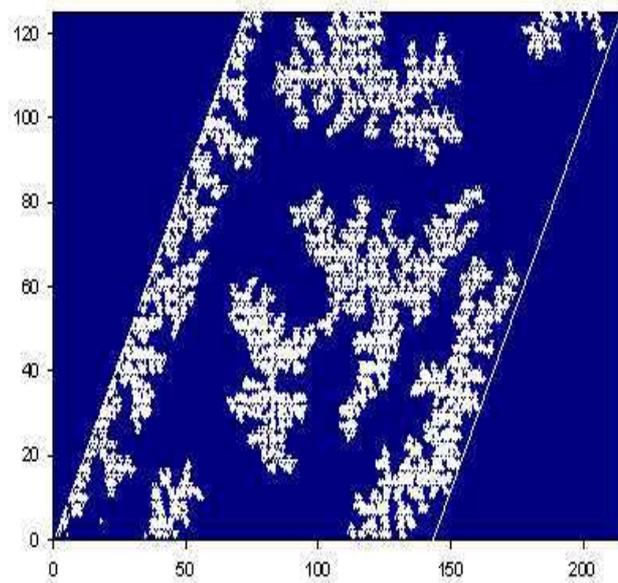


FIG. 2.6: Cliché KMC effectué à  $T = 120$  K et  $F = 10^{-3}$  ML/s. Les conditions sont les mêmes que dans la figure précédente. L'orientation des agrégats dendritiques est différentes selon le type d'empilement. Ici les énergies latérales ont été légèrement accentuées pour limiter la diffusion autour de l'îlot.

La comparaison avec l'image expérimentale est à présent frappante. Nous pouvons donc conclure au vu de ces deux simulations que la façon d'envisager le programme KMC en incorporant les vraies valeurs de potentiel pour chaque processus ainsi que nos potentiels eux-mêmes reproduisent correctement les croissances d'espèces métalliques avec une erreur dans les barrières de potentiel de l'ordre de 15%, ce qui est encourageant. De plus, mais nous ne tiendrons pas compte de cette remarque par la suite afin de ne pas introduire d'erreur dans les simulations, la quantité globale de processus à prendre en compte pourrait être diminuée puisque les simulations nous ont prouvé que seuls quelques processus essentiels intervenaient dans la formation des agrégats d'Ag. Nous ne pouvons en aucun cas être général à propos de cette remarque puisque les températures auxquelles nous travaillons ici sont inférieures à celles permettant une réorganisation complète en des formes compactes. Or pour arriver à bien décrire cette compacité il faut bien entendu incorporer les processus à plus de 2 voisins et ne rien négliger arbitrairement dans le KMC.

L'influence du défaut dans la croissance dendritique est assez simple à comprendre. La température utilisée ici n'étant pas suffisante pour compenser sur la terrasse les interactions latérales, les agrégats adoptent une géométrie fractale. La marche ne change en rien les interactions latérales entre les adatoms d'Ag et n'agit sur la surface qu'en qualité de pièges attractif ou répulsif d'atomes à cause de l'effet Schwoebel qui la caractérise. Ainsi sa présence engendre une rupture de périodicité qui se traduit par l'obtention d'une croissance en bordure de marche qui est toujours dendritique mais dont le nombre de dendrites est réduit. Ici seules deux dendrites ont la possibilité de croître mais nous pouvons très bien imaginer une marche tournée de  $120^\circ$  par rapport à celle utilisée ici et par conséquent non plus une direction de croissance empêchée, mais deux. Les îlots fractals ne grandiraient alors que perpendiculairement à la marche (certaines images expérimentales prouvent déjà cette hypothèse) (figure 2.7).

Les simulations KMC effectuées à des températures faibles mais suffisantes pour que les adsorbats puissent évoluer, montrent donc que l'occupation des sites du défaut étendu est fortement probable même dans ces conditions limitées. Les structures obtenues sur la surface sont difficiles à maîtriser d'un point de vue expérimental et sont sans grand intérêt car leur croissance est aléatoire et imprévisible. Il faut donc chercher à limiter soit leur développement soit leur présence. Par ailleurs, la capacité de l'adsorbat, ici l'Ag, à venir se coller aux bords d'un défaut est démontrée et ce, pour des températures déjà basses. L'inconvénient de l'ensemble de ces manipulations est donc la présence de ces grandes terrasses sur lesquelles l'agrégation a une grande probabilité d'apparaître. La croissance de nombreux autres agrégats sur la surface est un facteur limitant à l'habillage du défaut puisqu'ils empêchent l'accès à la marche en agrégeant les atomes diffusants.

Pour obtenir une structure unique en bord de marche, il faut empêcher la croissance sur les terrasses. Une solution consiste à réduire la taille de celles-ci en envisageant des surfaces vicinales, formées d'une succession de marches

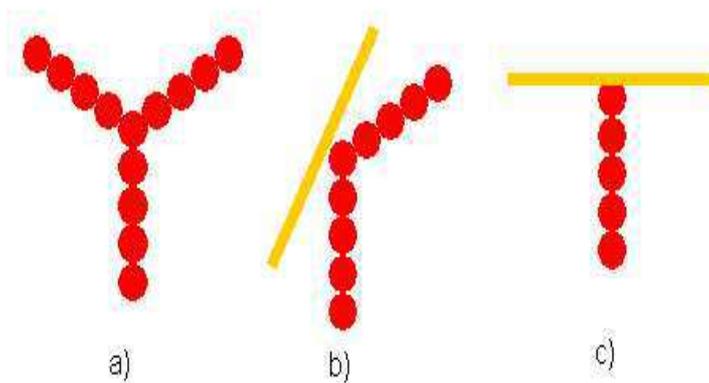


FIG. 2.7: Croissance d'un agrégat dendritique sur une surface hexagonale.

a) sans défaut.

b) en présence d'un défaut orienté (marche de type B) pour couper une direction de croissance.

c) en présence d'un défaut orienté (marche de type A) pour couper deux directions de croissance.

On peut donc choisir le type d'agrégat dendritique voulu en utilisant les défauts.

séparées par des terrasses très courtes. En diminuant ainsi la largeur des terrasses la capacité des adsorbats à croître à l'extérieur des marches deviendra plus difficile et l'accès aux défauts sera nettement favorisé.

## 2.2 Obtention de nanofils parfaits en bordure de défauts

### 2.2.1 La faisabilité

La fabrication d'objets métalliques de petite taille tels que les fils est un challenge difficile puisque la distribution liée à leur taille peut être relativement large à cause du caractère aléatoire du dépôt et de la diffusion d'atomes [157]. De nombreuses tentatives expérimentales ont été mises en oeuvre afin de déterminer les meilleures conditions pour contrôler les processus de diffusion qui dépendent des caractéristiques du substrat et de l'adsorbat. Certaines équipes ont montré la faisabilité d'envisager la croissance auto-organisée sur des surfaces vicinales. En particulier, l'équipe de Lausanne a montré qu'à faible taux de recouvrement et à température ambiante, les adatoms Ag ou Co remplissent principalement la première rangée de toutes les marches du Pt(997) et qu'un fil très régulier apparaît en bordure de chacune des marches. Lorsque le taux de recouvrement augmente, les autres rangées croissent simultanément. Des investigations supplémentaires à la fois théoriques par simulations KMC basées sur des potentiels semi-empiriques et expérimentales par diffraction d'atomes d'He rasants (TEAS) et STM doivent nous permettre maintenant de déterminer les conditions expérimentales idéales de température et de flux de dépôt pour former des nanofils métalliques parfaits sur des surfaces vicinales de Pt(997) et aboutir au but que nous nous étions fixés.

### 2.2.2 La surface vicinale de Pt(997)

La surface de Pt(997) que nous avons étudiée est formée d'une succession de marches droites parfaites monoatomiques séparées par des terrasses (111) très courtes de 20 Å de long et dont la distribution des largeurs est très faible ( $\sigma = 2.9$ ). Cette remarquable périodicité des marches est le résultat des interactions répulsives élastiques qui existent entre chacun des défauts étendus. Les deux images suivantes (figure 2.8) montrent des images STM du Pt(997) [123].

Cette surface se rapproche réellement de notre surface hypothétique de théoricien. En effet, la répétition des marches sous la forme d'un escalier est incroyablement régulière. La succession de défauts étendus séparés par des distances très courtes se traduit par le confinement intense des adsorbats entre d'une part un puits de potentiel profond attractif et de l'autre la barrière répulsive de la marche suivante qui incite les adatoms à venir dans les puits de marche. La figure 2.10 montre typiquement l'influence du potentiel lorsqu'un adatome est confronté à

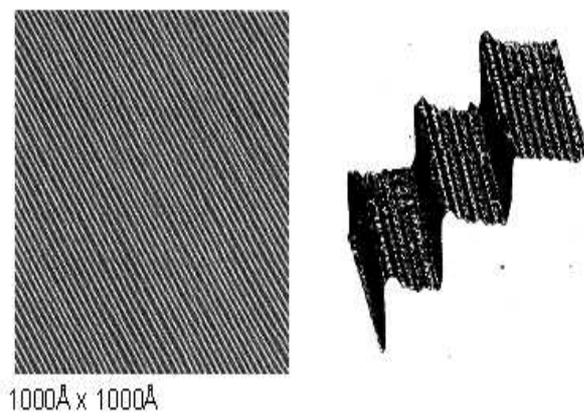


FIG. 2.8: *Images STM de la surface vicinale de Pt(997) [123].*

une surface vicinale. Notre travail a donc consisté à déterminer parallèlement aux travaux des expérimentateurs les conditions d'obtention de nanostructures ordonnées et reproductibles.

### 2.2.3 Le contrôle des fils en fonction de la température

Nous ne discuterons ici que l'influence du facteur température pour ne pas alourdir la discussion. L'influence du flux est étudiée complètement dans l'article suivant et n'apporte pas un grand intérêt.

Pour comprendre la croissance d'Ag en fonction de la température et aboutir à la formation de nanofils seuls et parfaits sur la surface, nous nous intéressons uniquement à la première ligne au bord des marches (ligne la plus stable) et regardons à quel taux de recouvrement celle-ci est remplie complètement. Si ces deux quantités sont égales, aucune perte (îlot sur les terrasses) ne sera constatée et les conditions de formation du fil seront parfaites. Puisque la surface vicinale de Pt(997) offre la possibilité de ranger huit lignes d'Ag, le taux de recouvrement idéal pour observer la ligne d'Ag sans que rien d'autre ne soit alors présent sur la surface est de  $1 / 8 = 0.125$ . Les résultats théoriques et expérimentaux [123, 158] de l'étude de l'obtention du nanofil en fonction de la température et du taux de recouvrement sont donnés sur la figure suivante (figure 2.11).

Lorsque la température est supérieure à 250K, un fil d'atomes Ag seul est obtenu au bord des marches. Ceci s'explique par la possibilité qu'ont maintenant les adatoms à cette température de visiter tous les sites de surface, de se détacher éventuellement d'un agrégat et d'aller occuper sous l'effet de l'agitation thermique les sites thermodynamiquement les plus stables. En réalité, la perfection de ce fil n'est pas totale. En effet, quelques petits défauts apparaissent liés à la statistique du dépôt d'atomes qui ne permet pas d'avoir la quantité d'adatoms nécessaire à l'obtention du nanofil sur chacune des terrasses mais quelquefois un peu moins ou un peu plus d'adatoms. Néanmoins lorsque celles-ci sont remplies par un huitième d'adatoms à  $T = 250\text{K}$  la formation du nanofil n'est pas affectée par une quelconque avarie comme peut en témoigner la figure 2.12 a).

A l'inverse lorsque la température devient inférieure à 200K, le remplissage des marches en général n'est pas parfait. En effet, pour ces températures, il existe une réelle compétition entre d'une part l'agitation thermique qui tend à pousser les adatoms vers la marche et les interactions latérales qui ont tendance à agréger les atomes entre eux. En dessous de 200K ce sont les interactions latérales qui l'emportent et nous voyons plutôt l'apparition de deux lignes incomplètes se former en bord de chacun des défauts pour un taux de  $1/8$  parce que la température ne permet pas de réorganiser et d'optimiser ces arrangements. Ainsi, pour obtenir une première ligne complète d'atomes en bord de marches, la quantité d'adsorbats à déposer est supérieure au taux idéal (figure 2.12 b)).

L'apparition des deux premières rangées et leur évolution en fonction de la température sont complètement confirmées par les mesures STM et TEAS

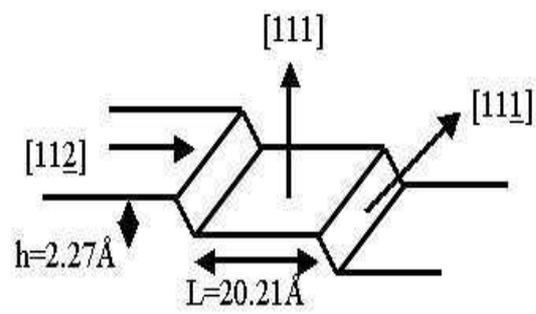


FIG. 2.9: *Représentation de la surface vicinale de Pt(997).*

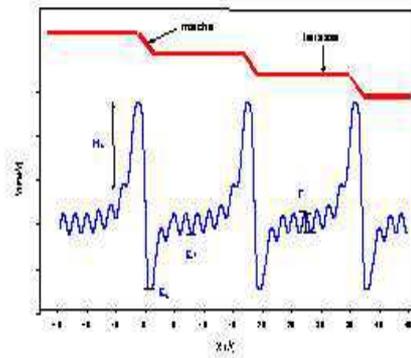


FIG. 2.10: *Chemin de diffusion d'un atome d'Ag sur la surface de Pt(997). La succession des marches B très rapprochées sur cette surface entraîne le confinement des adatoms.*

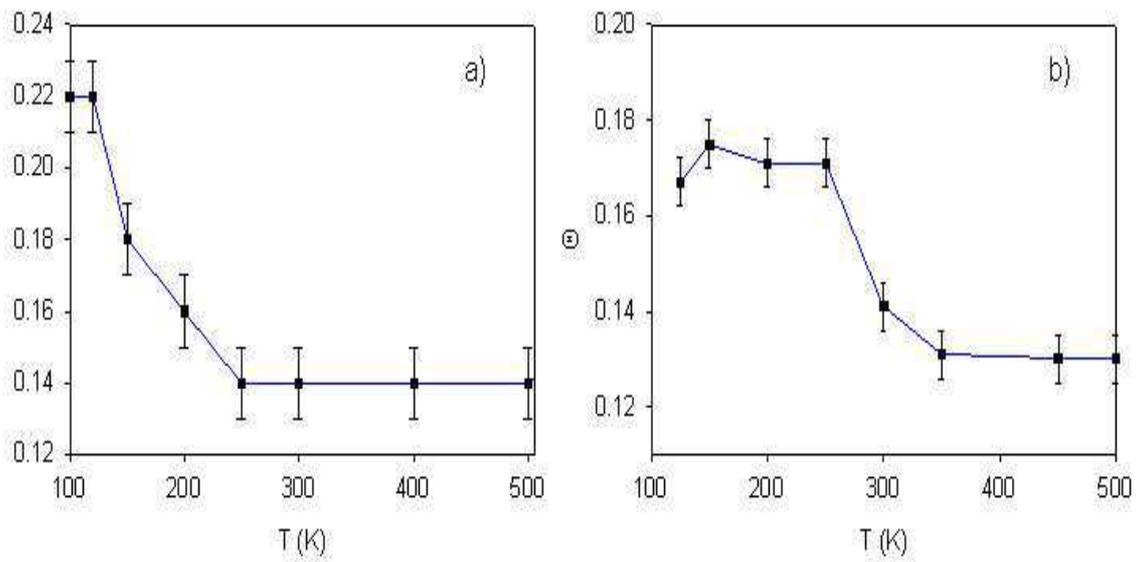


FIG. 2.11: Taux de recouvrement d'obtention du nanofil parfait en bordure de marche en fonction de la température. Les barres d'erreur caractérisent l'incertitude sur la distribution statistique des adatoms. Un taux idéal correspondrait à un recouvrement de  $1/8$  de la surface totale.

a) courbe théorique.

b) courbe expérimentale [123, 158].

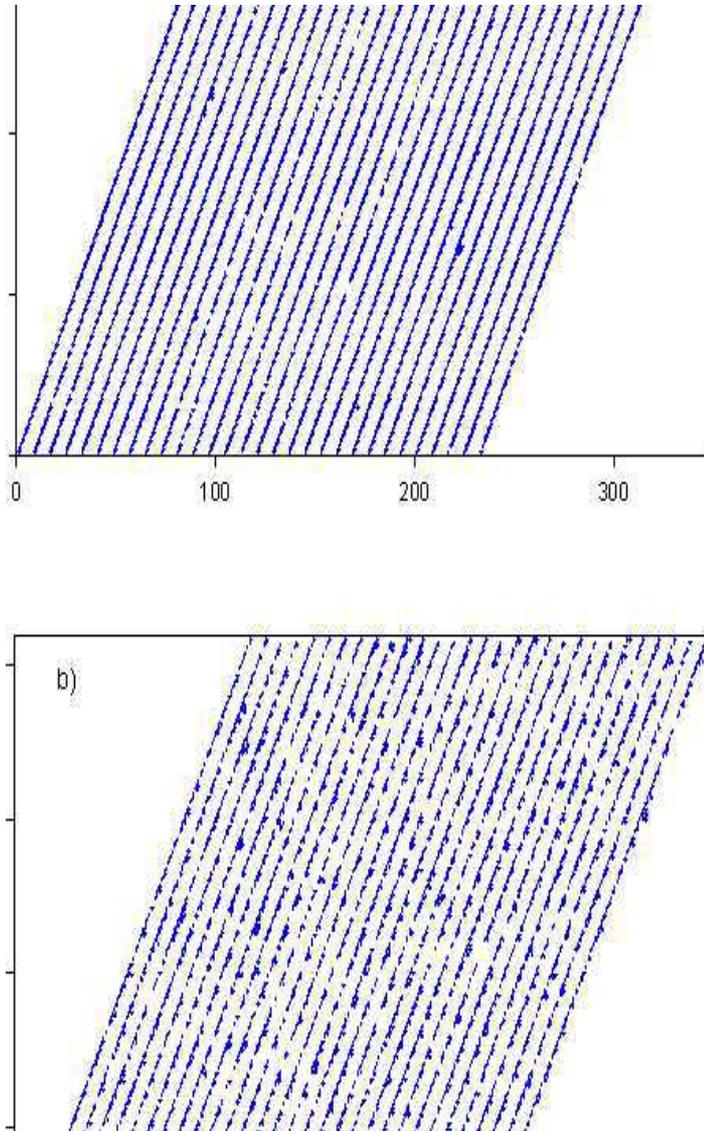


FIG. 2.12: Evolution de l'habillage des marches avec la température.

a) Formation des fils nanométriques en bordure de marches à  $T = 300K$ .

b) L'habillage est constitué de petits agrégats à basses températures. A  $T = 120K$ , la réorganisation des adatoms n'est pas possible.

[123, 158]. De plus la diminution du taux d'occupation de la première ligne en fonction de la température a été également constatée mais celle-ci commence à des températures inférieures à 250K tandis que la transition calculée théoriquement se situerait autour de 200K (figure 2.11). Cette différence peut provenir de deux origines. Nous savons en effet que nos barrières de potentiel ne sont pas assez importantes et présentent une incertitude de quelques pourcents. Ceci justifie amplement l'écart en température. D'autre part, un deuxième défaut pourrait être évoqué dans la simulation. En effet, notre modèle étant un modèle de site nous n'avons pas considéré au niveau de la marche une diffusion parallèle à celle-ci. Ceci est tout à fait justifiable sur toute la surface mais il se peut que le processus de diffusion au niveau du défaut ne soit pas monosite mais multisite comme nous l'avons déjà précisé. Les atomes peuvent ainsi s'auto-organiser eux-mêmes par diffusion dans le défaut et permettre l'obtention du fil plus rapidement. La considération de ce processus ne modifierait pas fondamentalement le comportement de l'auto-organisation en fonction de la température mais permettrait de se rapprocher encore plus du comportement de croissance expérimentale des adatoms d'Ag.

#### 2.2.4 Contrôle des formes en fonction du confinement

Tous les résultats présentés ici sont centrés sur le rôle du confinement dans la croissance d'Ag qui est décrite par les deux barrières potentielles et la largeur  $w$  qui les sépare. Les barrières sont caractéristiques du métal mais nous pouvons aussi étudier l'influence de  $w$  sur la croissance de l'Ag. Comme nous l'avons déjà vu précédemment, sur une terrasse infinie, parfaite et à basses températures ( $T=120\text{K}$ ), la croissance d'Ag est dendritique avec une croissance s'effectuant selon 3 directions.

Le défaut n'intervient alors que dans le nombre de dendrites susceptibles de pousser et coupe une ou deux directions de croissance pour celles-ci. En revanche, si maintenant nous étudions la croissance dans les mêmes conditions de température et de flux mais sur des terrasses beaucoup plus petites, nous pouvons alors observer qu'aucune dendrite ne s'est formée et que ce sont maintenant plutôt des îlots compacts qui sont venus s'adsorber en bordure de marches. Dans ce cas, le taux de couverture est plus important que pour l'obtention du fil parfait. La comparaison entre ces résultats théoriques et ceux expérimentaux est à nouveau frappante et les images STM sont pratiquement semblables aux simulations KMC avec l'apparition de gouttelettes d'Ag en bordure de chacun des défauts. Ceci indique que la croissance obéit à cette température à un mécanisme de type Stranski-Krastanov qui est cependant neutralisé par la taille réduite imposée par le confinement. Par conséquent ce sont des îlots rugueux 1D qui sont formés (figure 2.13) après l'occupation complète de la première ligne. A haute température, la croissance étant déjà très ordonnée, aucun changement structural frappant entre la marche et la surface n'est attendu.

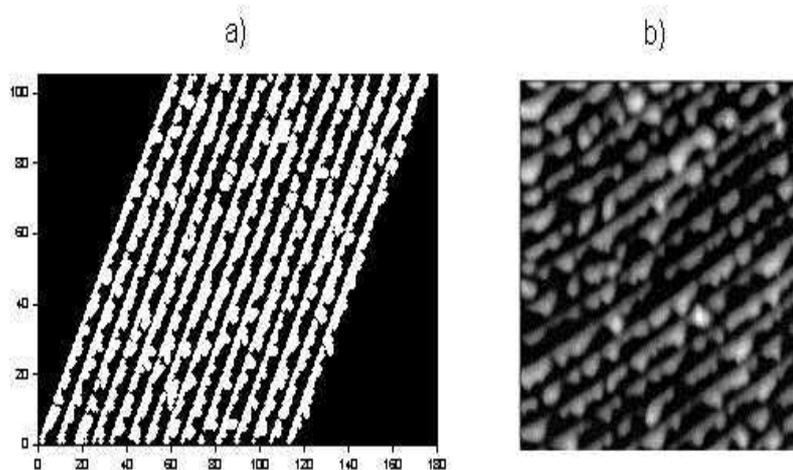


Figure 23 : Effet du confinement à basse température  $T=120K$ .  
 La croissance dendritique en bord de marche laisse sa place à  
 des îlots plus compacts.  
 a) Cliché numérique  
 b) Cliché expérimental

FIG. 2.13: *Figures obtenues sur la surface vicinales de Pt(997) montrant l'effet du confinement à basse température ( $T = 120 K$ ). La croissance dendritique en bord de marche laisse sa place à des îlots plus compacts.*  
 a) *cliché numérique.*  
 b) *cliché expérimental [123, 158].*

### 2.3 Article : Effets de confinement : interprétation de la formation de nanofils d'Ag sur le Pt(997)

## 2.4 Confinement intermédiaire : formation d'un réseau périodique de nanostructures en bordure de défaut

A partir de simulations KMC, des nanofils parfaits ont pu être formés sur des surfaces vicinales où le confinement est relativement fort ( $w$  petit). Une autre conséquence du confinement est d'empêcher la croissance dendritique dans les conditions où elle doit apparaître au profit de structures plus denses. De façon surprenante, pour des tailles intermédiaires de confinement, nous avons mis en évidence la formation de réseau périodique de nanostructures parallèle aux marches et dont le pas varie selon le confinement et la température.

Un certain nombre de travaux théoriques mentionnaient la faisabilité de tel nanoréseau mais dans des hypothèses trop strictes pour être comparées directement avec les expériences [159, 160]. Par exemple, l'agrégation était considérée comme irréversible et ne pouvait avoir lieu qu'au niveau des défauts interdisant ainsi toute nucléation au milieu des terrasses. Or nous le savons maintenant, ces derniers peuvent limiter l'accès aux marches. Ou encore la forme des agrégats en bordure des marches est parfaitement circulaire et donc trop idéale pour être réaliste. Néanmoins ces modèles ont eu le mérite d'émettre l'idée de construction de nanoobjets répétés périodiquement, idée fondée sur l'existence de zones de déplétion (appelées encore zones de capture) entre les îlots [161, 162]. Le modèle KMC que nous étudions était à même de regarder cela mais aussi d'être comparé avec les expériences. De plus, grâce à lui nous pouvions non seulement étudier les effets de température ( $T$ ) sur ces nanoréseaux hypothétiques mais également leurs apparitions en fonction du confinement ( $w$ ). Le système reste ici l'adsorption d'Ag sur des surfaces de Pt(111) dont les marches sont séparées régulièrement par des terrasses de largeur  $w$ .

D'après les clichés numériques obtenus pour différentes valeurs de  $T$  et de  $w$ , la structuration des adatoms en bordure de marches adopte bien une configuration périodique. Pour calculer ces différentes périodes ou longueurs d'onde  $\lambda$  du nanoréseau formé, nous calculons dans le cas d'agrégats denses formés en bordure de marches le centre de gravité de ceux-ci. La pseudopériode est alors obtenue en calculant la distance moyenne séparant les divers centres, l'écart-type entre toutes les pseudopériodes et la valeur moyenne nous permettant d'estimer l'erreur faite sur le pas du réseau (figure 2.14).

A basse température, lorsque l'habillage de la marche est fractal, le calcul de la longueur d'onde devient moins trivial. Après discussion avec J.F. Gouyet, spécialiste des fractales, nous avons adopté la stratégie suivante basée sur la détermination du front de diffusion attaché à la source représentée ici par la marche.

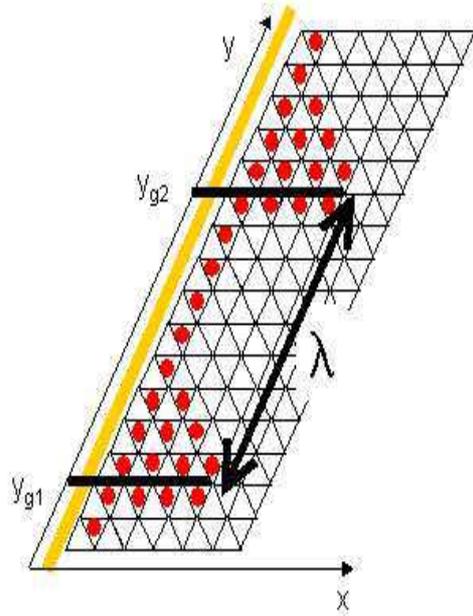


FIG. 2.14: A haute température, l'habillage de la marche est compact. Pour calculer la longueur d'onde entre chaque îlot, on détermine la position des centres de gravité  $y_{g1}$  et  $y_{g2}$  de tous les agrégats.

La concentration des adatoms contenus dans ce front suit une loi gaussienne en fonction de la distance  $x$  de séparation à la marche. En notant  $x_f$  la distance moyenne et  $\sigma_f$  la largeur du front, plusieurs travaux ont montré que la longueur d'onde  $\lambda$  est donnée par la distance moyenne entre les atomes localisés dans l'intervalle  $[x_f \pm \sigma_f]$  (figure 2.15).

Lorsque les îlots sont compacts ( $T \geq 200\text{K}$ ), la longueur d'onde  $\lambda$  du nanoréseau diminue avec la largeur des terrasses  $w$  de  $\lambda = 29 \pm 2$  à  $\lambda = 20 \pm 1$  lorsque  $w$  passe de 10 à 70 (figure 2.16). Nous exprimons ici toutes les longueurs en unité réduite, c'est-à-dire en fonction du paramètre de maille du platine. Une estimation plus rigoureuse de la période aurait été de déterminer celle-ci par transformée de Fourier (TF). Malheureusement, le bruit généré pour ce type de calculs ne nous a pas permis d'estimer avec précision la longueur d'onde des structures. En approfondissant la recherche par TF pour amenuiser le bruit, nous espérons aboutir à des calculs de période moins laborieux.

Cette chute de la longueur d'onde est due à la diminution du libre parcours moyen des adatoms dans la marche beaucoup plus faible lorsque  $w$  augmente car en moyenne ils ont déjà beaucoup voyagé lorsque les terrasses sont larges. En effet, lorsque la taille de la terrasse augmente, les adatoms diffusent en moyenne beaucoup plus sur les terrasses et donc moins dans les marches. Par conséquent, ils n'ont plus la même liberté de scruter les sites de marches et sont rapidement bloqués entraînant la formation d'une quantité importante de centres de nucléation. Ainsi si le nombre de centres de nucléation augmente, la distance moyenne entre chacun d'eux diminue et la longueur d'onde subit le même sort (figure 2.17).

Plus surprenant est la régression linéaire de la courbe  $\log(\lambda) = f(\log(w))$  qui conduit à la loi d'évolution suivante :

$$\lambda \propto w^{-\alpha} \tag{2.1}$$

L'analyse de  $\alpha$  prend en effet des valeurs comprises entre 1/4 et 1/6 selon le taux de recouvrement. Cette valeur nous a tout de suite interpellés car elle se rapproche des exposants déjà mentionnés auparavant lorsque nous évaluons la distance moyenne entre les îlots sur une surface parfaite en fonction de  $F$  et de  $D$  dans les théories DDA. Ces valeurs trouvées ici ne sont comparables que si l'agrégation est irréversible ou encore que la taille critique d'un noyau stable est 1. Or ici, à 200K, la taille critique d'un îlot stable (c'est-à-dire celle pour laquelle il ne peut plus diminuer en grosseur) est voisin de 3 sur la surface. La différence est énorme et pour interpréter la similarité des exposants, une interprétation est possible. En fait en réfléchissant un peu, nous nous apercevons qu'au niveau de la marche, un fil parfait est déjà formé avant que les îlots ne croissent. Donc, dès qu'un adatome arrive en seconde ligne, ils rencontrent deux autres monomères et donnent naissance à un trimère. Or, par définition un trimère est une entité qui doit donner 3 monomères lorsqu'il se casse. Ici, deux atomes sont piégés complètement par la marche dans le fil et le trimère ne peut donner lieu qu'à un

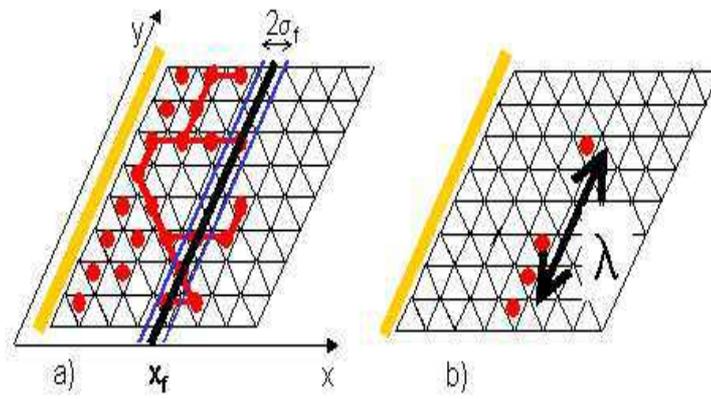


FIG. 2.15: A basse température, le front de diffusion (ligne rouge sur fig. a) est fractal. Pour calculer la longueur d'onde entre chaque îlot, on ne conserve que les adatoms situés à une distance  $x_f \pm \sigma_f$  de la marche (fig. b).

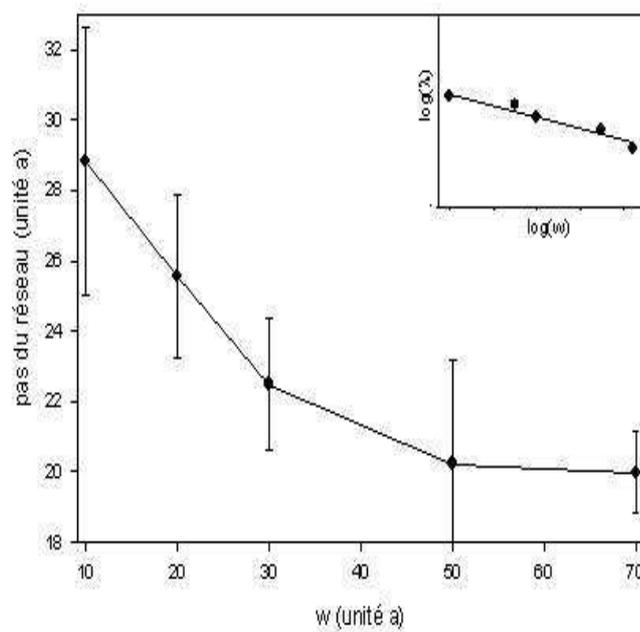


FIG. 2.16: Evolution du pas du nanoréseau en fonction de la largeur des terrasses. La régression linéaire de la courbe logarithmique montre une pente égale ici à  $1/5$ . Les barres d'erreur montrent comment la distribution des écarts entre les îlots attachés à la marche évolue. Une distribution étroite correspond à un nanoréseau bien défini.

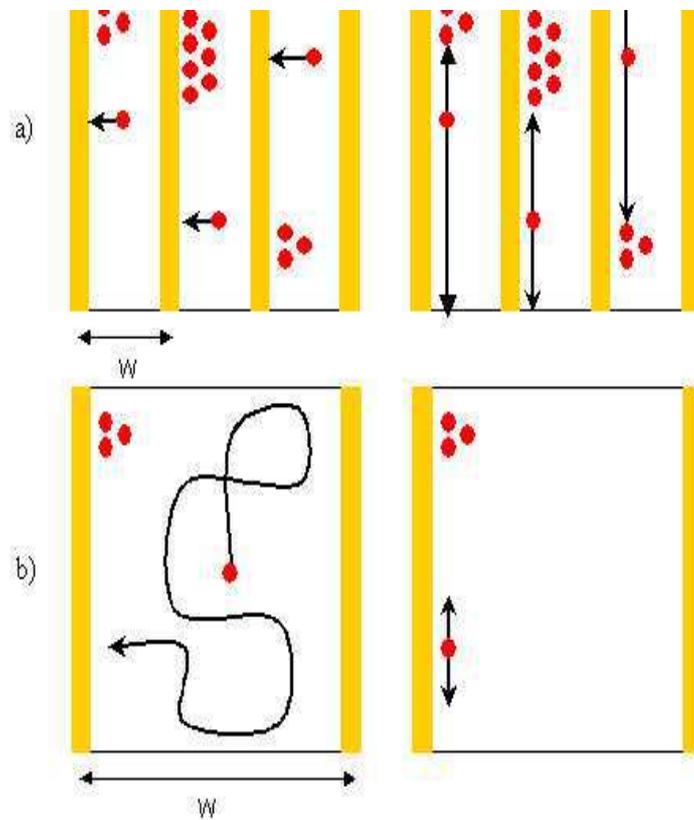


FIG. 2.17: Selon la largeur du confinement, le libre parcours moyen de la particule change en bordure de marche.

a) si  $w$  est faible, les adatoms accèdent rapidement à la marche et peuvent diffuser longtemps à l'intérieur. Peu d'îlots sont donc créés et la distance entre eux est grande.

b) si  $w$  est grand, les adatoms diffusent beaucoup sur la surface avant d'accéder à la marche et par conséquent peu dans celle-ci. Beaucoup de petits noyaux de nucléation sont alors créés et la distance entre eux devient faible.

seul monomère. Nous sommes donc en présence non pas d'un trimère susceptible de donner 3 monomères mais d'un noyau critique ne comportant qu'un seul atome libre de se déplacer (figure 2.18). Dans ce cas, nous aurions donc également une taille critique de 1, ce qui pourrait expliquer les valeurs des exposants identiques à celles obtenues sur des surfaces dans le cas d'agrégation irréversible.

Si nous nous rappelons que la distance séparant les îlots sur une surface parfaite suit une loi en puissance, il est tentant de faire l'analogie avec une surface à marche pour la détermination de  $\lambda$ . Nous sommes conscients que la diffusion ne peut pas être réduite à un seul paramètre  $D$  dans notre cas mais nous avons évoqué l'hypothèse d'une loi proportionnelle à un coefficient de diffusion effectif  $D^*$  qui nous permettrait d'écrire

$$\lambda \propto \left(\frac{D^*}{F}\right)^\alpha = \left(\frac{DL}{Fw}\right)^\alpha \quad (2.2)$$

$L/w$  représente le rapport entre la longueur de la marche et la longueur des terrasses. Ceci n'est qu'une hypothèse et elle demande un travail théorique plus approfondi pour y apporter une confirmation. Elle introduit le défaut dans les résultats universels obtenus sur une surface parfaite. Pour la vérifier il faut maintenant dans un travail à venir étudier le comportement du pas du réseau en fonction du flux et de la température, les deux autres paramètres étant fixés dans chacune des études.

La courbe obtenue lors de l'étude du pas du réseau en fonction de la température montre trois régimes particuliers. Deux régimes où  $\lambda$  est constant et une partie croissante. D'abord à basses températures, la diffusion est frustrée par une agrégation irréversible. Une multitude de petits centres de nucléation pousse sur les marches totalement aléatoirement entraînant une valeur de  $\lambda$  faible et relativement constante. La croissance en bord de marche est alors typiquement dans un régime cinétique. À plus hautes températures, les adatoms ont tout le loisir de s'organiser et de trouver leur position d'équilibre. La distance  $\lambda$  atteint une valeur seuil correspondant à un équilibre thermodynamique dans les conditions de  $w$  et de  $F$  données. Entre ces deux plateaux,  $\lambda$  augmente linéairement avec  $T$ , ce qui traduit une augmentation du libre parcours moyen de l'atome arrêté seulement au moment où il sera capable d'atteindre une position stable. L'habillage du défaut passe progressivement d'une structure fractale à une structure plus dense jusqu'à l'obtention d'une valeur pour la dimension fractale du front calculée à partir des relations classiques entre masse et rayon proche d'une valeur entière de 1 obtenue autour de 170K (figure 2.19).

L'étude en fonction du taux de recouvrement de la surface à  $T$ ,  $F$  et  $w$  constants de la périodicité  $\lambda$  au bord des marches présente le même comportement que sur une terrasse parfaite avec également trois régimes distincts. Un premier correspond à une phase de nucléation où de nombreux centres sont créés sur les marches provoquant par conséquent une chute de  $\lambda$ . Un deuxième apparaît lorsque les centres de nucléation sont suffisamment nombreux sur la marche et

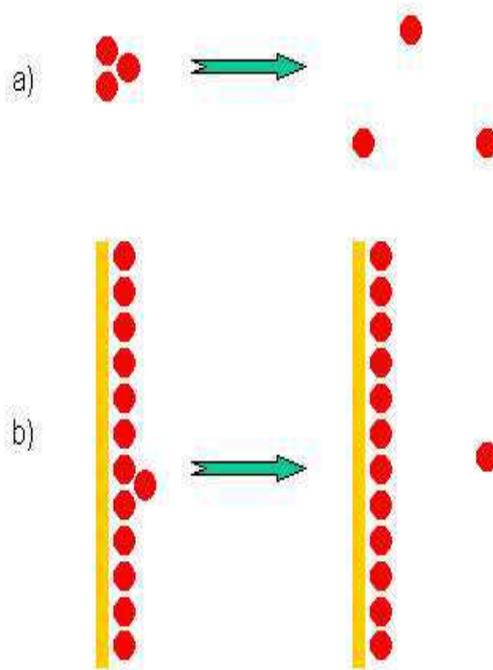


FIG. 2.18: Les exposants trouvés pour la distance moyenne entre les îlots sur une marche prennent les mêmes valeurs que ceux pour une agrégation irréversible alors que la taille du noyau critique dans les conditions de température est ici de 3.

- a) noyau critique de taille 3 sur une surface : sa brisure donne 3 monomères sur la surface.  
 b) noyau critique de taille 3 sur une marche. Quand il se casse, il ne donne lieu qu'à un seul monomère puisque deux atomes sont bloqués dans la première ligne de marche complète. Sa taille réelle n'est donc pas 3 mais 1, ce qui explique les exposants trouvés.

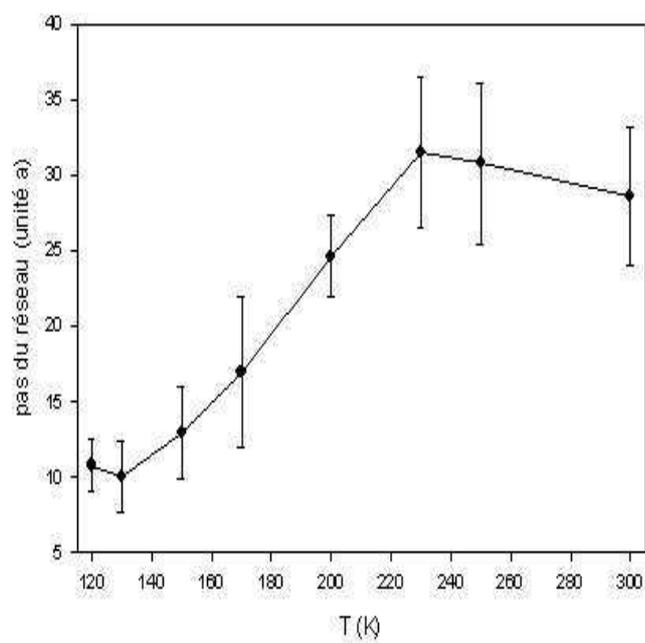


FIG. 2.19: *Evolution du pas du nanoréseau en fonction de la température. Avant 170K, le régime cinétique est instauré alors que le régime thermodynamique est atteint pour des températures supérieures à 200K.*

commencent à grossir régulièrement sans qu'il y ait création de nouveau. C'est la phase d'agrégation, la périodicité devient alors constante et nous pensons que cette phase existe au moment où les zones de capture de chacun des agrégats commencent à se toucher. Enfin, lorsque le taux de recouvrement devient suffisamment important, les îlots deviennent tellement larges qu'ils entrent en contact. C'est la phase de coalescence et  $\lambda$  augmente.

Cette toute première approche de la nanostructuration en bordure de défauts à l'aide des simulations KMC semble donc promise à un formidable avenir. En effet, nous montrons ici la possibilité de former des nanoréseaux dont le pas est uniquement gouverné par la température et la largeur du confinement. Ces travaux ne sont qu'un début et demandent bien sûr encore un approfondissement certain mais déjà des études expérimentales semblent confortées ces prédictions théoriques.

### 2.4.1 Conclusion

Sur la base de calculs de Monte Carlo Cinétique utilisant des potentiels semi-empiriques pour décrire les interactions entre les atomes nous avons montré que nous pouvions interpréter tous les phénomènes expérimentaux montrés par TEAS et STM sur la croissance des fils et des îlots d'Ag sur des terrasses confinées de Pt(997). Les petites différences concernant les températures d'obtention du fil parfait (décalage d'environ 50 K) entre l'expérience et la théorie sont probablement dues à une incertitude sur les barrières de potentiel et des processus multistat non pris en compte au niveau des marches. Cependant, la température et le flux de dépôt nécessaires pour fabriquer un fil monoatomique d'Ag sont en accord avec les valeurs obtenues par les expérimentateurs et nous permettent maintenant d'envisager d'autres systèmes. Mais notre but est atteint puisque nous sommes maintenant capables sans hésitation de prédire la nanostructuration et la formation de nanofil sur une surface vicinale.

De plus, nous avons pu constater que l'effet du confinement à basse température est de détruire la formation de structures fractales ainsi que favoriser pour l'Ag une croissance *a priori* régulière qui se caractérise par une occupation des rangées successives selon une loi quasi exponentielle décroissante. Pour trouver l'origine de ce style d'arrangement en bordure de défaut qui dépend *a priori* du confinement, nous avons quitté le domaine de la formation de nanofils pour regarder l'influence de la puissance du confinement (taille des terrasses séparant chacune des marches) sur les structures obtenues.

## 2.5 Article : Formation de nanoréseau d'Ag et sélection de longueur d'onde induite par le confinement

## 2.6 Contrôle des formes en fonction du taux de recouvrement $\theta$

L'obtention et la perfection des fils dépendent également très fortement du taux de recouvrement  $\theta$  de la surface en adsorbat. Nous le développons ici non seulement pour illustrer cela mais également pour montrer le rôle de l'agrégation (réversible ou non) dans le processus de croissance au pied des marches.

Les résultats obtenus pour l'argent déposé sur la surface vicinale de platine(997) sont présentés sur la figure 2.20. Nous avons représenté ici les taux d'occupation moyens des rangées parallèles aux marches pour deux températures différentes (100 et 400 K).

A basse température ( $T=100\text{K}$ ) et pour  $\theta \leq 0.2$  ML, nous constatons que la première rangée se peuple très rapidement et capte quasiment tous les atomes déposés. Ceci corrobore bien nos résultats précédents sur l'habillage de la marche par un nanofil d'argent et est une conséquence directe de l'existence des puits d'adsorption préférentiels en bas de marche. Néanmoins, nous pouvons remarquer qu'au fur et à mesure que les atomes d'argent sont déposés, les lignes suivantes se remplissent progressivement. Plus surprenant encore est l'ordre de remplissage. Nous constatons très rapidement que la première rangée est toujours beaucoup plus occupée que la seconde, elle-même plus occupée que la troisième et ainsi de suite jusqu'à la huitième ligne. Cette décroissance dans l'ordre de remplissage est symbolisée sur la figure 2.20a) au taux de recouverture  $\theta \leq 0.2$  ML. Nous nous attendons donc à avoir des structures particulières aux bords des marches (certainement en forme de gouttes plus ou moins denses).

Cette croissance particulière où chaque ligne croît après la précédente s'apparente à la croissance quasi '*plan par plan*' ou '*Stranski Krastanov*' en volume. Bien que chaque ligne ne soit pas parfaitement remplie, nous parlerons dans ce cas d'une croissance partielle en rangée par rangée 2.21.

Ce comportement persiste à haute température mais cette fois, la diffusion des adatoms sur la terrasse étant importante, la croissance du fil d'Ag en première ligne se distingue parfaitement des autres rangées. En effet, lorsque  $\theta$  est faible, les atomes d'Ag viennent occuper directement tous les sites de la première ligne et ne se retrouvent pas piégés dans la deuxième ou troisième ligne par les interactions latérales. Ces atomes ont assez d'énergie thermique pour accéder librement aux sites stables de marche et remplir la première ligne. Ensuite les sites des autres lignes sont quasiment équivalents d'un point de vue interaction avec le substrat et seul l'agrégation (c'est-à-dire l'énergie entre les adsorbats) peut les différencier. Le collage étant devenu réversible à ces températures, nous aurons la formation de structures plus denses qu'auparavant et donc encore cette croissance rangée par rangée.

Pour bien comprendre le rôle de l'agrégation, nous pouvons comparer ces résultats au cas du xénon adsorbé sur le Pt(997). Dans ce cas, nous avons montré

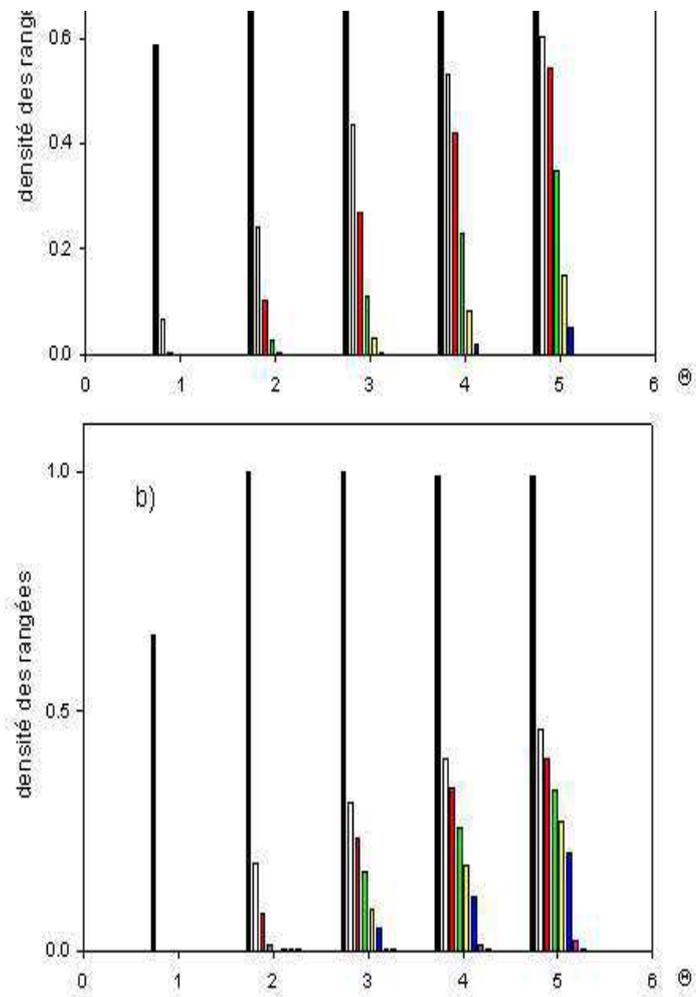
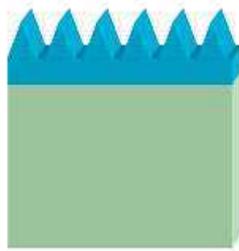


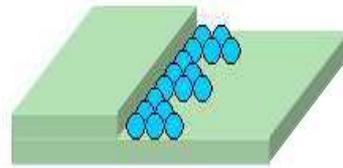
FIG. 2.20: Densité d'occupation en Ag des huit rangées, de couleur différente, de la surface de Pt(997) en fonction du taux de recouvrement total.

a) Les simulations ont été effectuées à  $T = 100$  K.

b) Les simulations ont été effectuées à  $T = 400$  K.



a)



b)

FIG. 2.21: *Empilement Stranski-Krastanov en volume.*

b) *La croissance en bordure de marche s'apparente à ce qui se passe en volume. On dira qu'on a une croissance quasi rangée par rangée.*

que l'agrégation était réversible au-delà de 30-40 meV.

Pour le Xe à basse température ( $T=20\text{K}$ ), nous constatons que les deux premières rangées proches de la marche croissent en même temps avec une légère préférence pour la première rangée aux pieds des marches. En revanche, les autres rangées sont occupées aléatoirement lorsque le taux de recouvrement augmente. A plus haute température ( $T=100\text{K}$ ), la situation change un peu puisque la première rangée est maintenant occupée complètement dès les bas taux de recouvrement alors que la seconde n'apparaît qu'après. Bien entendu la saturation des deux lignes est à nouveau due à une diffusion beaucoup plus efficace à hautes températures puisque les atomes ont alors suffisamment d'énergie thermique pour scruter les sites de surface et venir occuper les sites les plus stables (i.e. les deux premières rangées où le potentiel est perturbé par le défaut). Néanmoins, lorsque le taux de recouvrement augmente la croissance des autres rangées persiste à être aléatoire, confirmant que l'énergie latérale entre les adatoms de Xe n'était pas suffisante pour contrer l'agitation thermique (figure 2.22).

Par conséquent, le fait d'envisager l'agrégation réversible ou pas change complètement la croissance. Nous pouvons conclure qu'à 60 K, le Xe offre une croissance parfaite en rangée par rangée pour les deux premières lignes seulement identique à une croissance parfaite plan par plan (Frank van der Merwe [163]) en volume. L'Ag, quant à lui, présente un mode partiel de rangée par rangée mais qui persiste sur toutes les lignes.

Des expériences utilisant la diffusion d'atomes d'He ont été effectuées récemment pour les systèmes Xe/Pt(997) et Ag/Pt(997). La décoration des marches de Pt par Ag ou le Xe est étudiée en suivant l'intensité du faisceau d'He réfléchi par la surface pendant l'évaporation. Pour des paramètres du faisceau d'He donnés (angles d'incidence et de réflexion), les variations de l'intensité du faisceau réfléchi dépendent uniquement de la couche supérieure de la surface et donnent pour les surfaces vicinales une figure de diffraction dont les maxima reflètent l'arrangement périodique des terrasses. L'intensité est d'autant plus diminuée qu'il y a de défauts ou d'objets diffusants (comme des petits îlots d'adatoms) sur la surface.

Ainsi, l'habillage des lignes parfaites en bord de marches se caractérise par d'abord une diminution de l'intensité du faisceau réfléchi dû à un nombre de diffuseurs plus grands venant occuper la marche puis par un pic lorsqu'un fil est rempli totalement sur toutes les terrasses et restitue ainsi une certaine périodicité. Il est donc possible de suivre en fonction du taux de recouvrement le mode d'empilement des adatoms en bordure de marches. Le Xe montre effectivement une croissance discrète par rangée. En diminuant la température de 120K à 40K l'intensité spéculaire de l'He en fonction du taux de recouvrement en Xe montre une apparition successive de pics qui peuvent être interprétés comme le résultat de complétion des deux premières rangées proches de la marche. Le premier pic est visible jusqu'à 100K tandis que le deuxième est vraiment intense à 40K mais disparaît à 80K. La croissance de l'Ag sur le Pt(997) donne lieu quant à lui, à un seul pic de diffraction à 120K et un seul pic jusqu'à 400K confirmant là aussi les

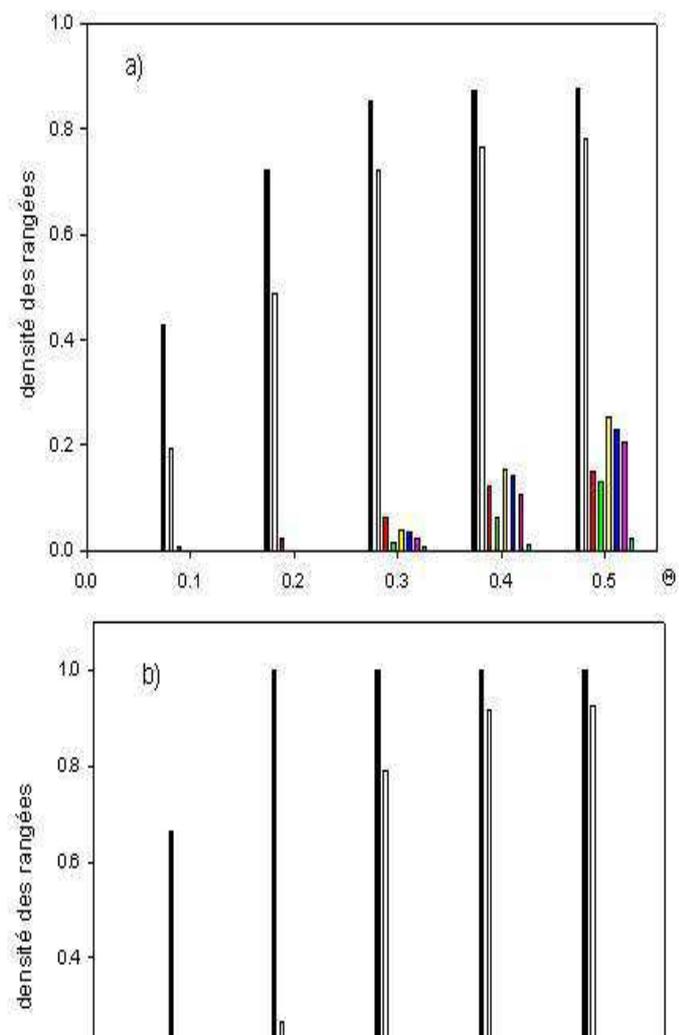


FIG. 2.22: Densité d'occupation en Xe des huit rangées, de couleur différente, de la surface de Pt(997) en fonction du taux de recouvrement total.

a) Les simulations ont été effectuées à  $T = 20$  K.

b) Les simulations ont été effectuées à  $T = 100$  K.

simulations théoriques.

La comparaison avec les résultats du KMC pour le Xe est excellente puisque la première rangée et la seconde rangée apparaissent très clairement de 20 à 100K alors qu'expérimentalement la seconde rangée n'est plus observée à 100K mais reste toujours présente aux plus faibles températures. L'écart en température est donc extrêmement faible. Pour l'Ag, là aussi l'accord est excellent puisque seule la première rangée est visible et sature à 400K tandis que la seconde rangée n'est jamais occupée totalement même à 100K.

## **2.7 Article : Influence des défauts sur les propriétés d'adsorption et de croissance**

# Cinquième partie

## Les perspectives

Nous avons montré précédemment que la croissance d'adatoms sur une surface présentant des défauts maîtrisés pouvait être contrôlée. L'obtention de fils nanométriques ou encore de structures périodiques au voisinage des marches est rendue possible en contrôlant les paramètres externes (flux, température, taux de recouvrement) mais également en choisissant le confinement (largeur des terrasses). Notre programme KMC s'est avéré être un outil performant, à même d'exalter les phénomènes cinétiques. Néanmoins, ce travail est loin d'être terminé et offre des ouvertures très prometteuses. Nous en envisageons principalement trois.

La première concerne les alliages métalliques. Nous avons en effet montré précédemment que les adatoms (Xe, Ag) migraient en général vers les marches de Pt(997) et sous certaines conditions formaient un fil parfait. Ceci nous pousse légitimement à nous interroger sur les effets à venir lorsque deux métaux différents sont adsorbés successivement sur la surface vicinale. Leur attirance respective pour le défaut étant modulée suivant l'atome, vers quelle structure vont évoluer ces deux espèces? La discussion de ce sujet fait l'objet du paragraphe suivant.

Dans le même ordre d'idée d'aller vers la complexité, les physiciens des molécules que nous sommes au laboratoire ne peuvent s'empêcher d'envisager des adsorbats moléculaires pour lesquels les degrés de liberté orientationnels viennent s'ajouter aux mouvements des centres de masse. Nous avons donc envisagé l'adsorption du diazote  $N_2$  qui est une molécule simple dont les propriétés d'adsorption (énergie, structure) étaient parfaitement connues d'un point de vue expérimental et théorique sur le cuivre Cu et sur le cuivre oxygène CuO.

Enfin, nous avons prouvé dans ce fascicule le rôle capital du confinement et en particulier de la largeur des terrasses  $w$ . Malheureusement, dans le cas des surfaces vicinales,  $w$  est une donnée caractéristique de la face envisagée. Pour la face (997) du platine,  $w$  n'autorisait que huit lignes d'adsorbat sur les terrasses. L'étude que nous avons menée en fonction de  $w$  était donc arbitraire ou plus précisément possible uniquement pour des surfaces vicinales différentes. L'idéal serait d'avoir un unique substrat pour lequel nous pourrions changer  $w$  librement. Le cuivre oxygène peut nous apporter la solution dans un avenir proche puisqu'il permet, nous le verrons dans un prochain paragraphe, de faire varier la largeur du confinement. A l'heure actuelle où je rédige ce manuscrit, nous avons seulement abordé ce problème et tout ce qui concerne la croissance (par KMC) reste à venir et demeure passionnant. Dans ce second paragraphe, nous avons également inclus la deuxième problématique concernant l'ordre orientationnel car nous ne disposons que de résultats expérimentaux sur l'adsorption de  $N_2$  sur CuO. La recherche est ainsi faite qu'elle ne permet parfois pas d'avoir un plan parfait où chaque paramètre peut être découplé des autres.

Signalons enfin que ce que nous présentons à présent constitue des pistes pour l'avenir. Il s'agit bien d'études préliminaires. En particulier, nous n'avons envisagé que les propriétés thermodynamiques des adsorbats. Ces résultats nous serviront ensuite à mettre en évidence les effets cinétiques et à contrôler la croissance soit

d'un alliage, soit d'un adsorbant moléculaire en présence d'un défaut.

## 0.8 Vers les alliages métalliques

Dans ce paragraphe, nous avons étudié la coadsorption successive de deux espèces métalliques A (ici Co) et B (soit Cu, soit Ag) sur la surface vicinale de Pt(997). L'évaporation séquentielle [164] consiste à déposer d'abord une espèce sur la surface puis ensuite une autre. Elle a déjà été utilisée pour fabriquer notamment des superréseaux de périodicité modulable comme dans le cas de films de semiconducteurs. Il s'agissait pour nous de transposer cette idée aux fils. Afin de caractériser proprement ce séquençage, un gros travail expérimental a été effectué par diffraction d'He thermique. De notre côté, nous avons essayé d'élucider les structures en fonction de l'ordre du dépôt. Les comparaisons entre les deux approches sont convaincantes et ouvrent la voie à de nouvelles perspectives pour la croissance bimétallique.

### 0.8.1 Résultats expérimentaux pour Ag/Co

La décoration des marches de Pt par Ag ou Co est étudiée en suivant l'intensité du faisceau d'He réfléchi par la surface pendant l'évaporation. Pour des paramètres du faisceau d'He donnés (angles d'incidence et de réflexion), nous rappelons que les variations de l'intensité du faisceau réfléchi dépendent uniquement de la couche supérieure de la surface et donnent pour les surfaces vicinales une figure de diffraction dont les maxima reflètent l'arrangement périodique des terrasses [165, 166]. Ainsi, l'habillage des lignes parfaites en bord de marches est suivie en fonction du taux de recouvrement. Pour plus de détails, je renvoie le lecteur à l'article qui suit ou encore à la thèse de P. Gambardella [123].

#### Croissance de fils monoatomiques

Pour l'Ag et le Co adsorbés seuls sur la surface (adsorption monoatomique) et pour des températures légèrement inférieures à 250K, un premier pic est obtenu à 0.15 ML. Il correspond à la formation d'un fil parfait en bordure de marche et illustre ce que nous avons obtenu précédemment pour l'Ag (figure 23).

Cependant, d'après nos calculs KMC, les conditions d'obtention du fil d'Ag auraient pu être améliorées pour obtenir un fil parfait. La température devait être supérieure à 250K pour accélérer la diffusion mais les expérimentateurs ont préféré diminuer T. En effet, il a été démontré dans la thèse de P. Gambardella que pour des températures supérieures il était difficile d'éviter l'alliage de surface entre Co et Pt, phénomène qui n'est pas pris en compte dans nos calculs. La réorganisation des adatoms n'est donc pas idéale pour obtenir le fil parfait mais également pour assurer la croissance du second fil. En effet, seul l'Ag donne un second pic (pas

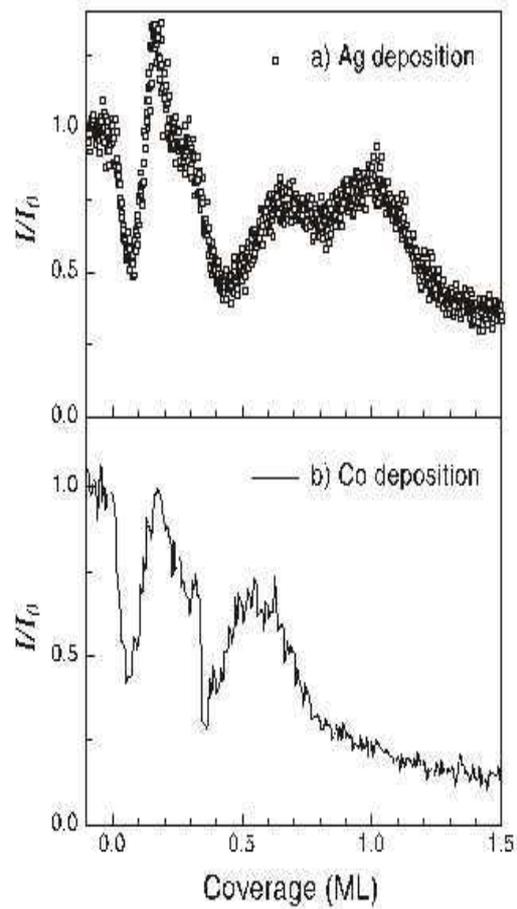


FIG. 23: *Intensité du faisceau d'He réfléchi pendant le dépôt d'Ag (a) et de Co (b) à  $T = 250$  K. Le maximum à 0.15ML correspond à la complétion de la première ligne monoatomique le long des marches du Pt.*

très fin) autour d'un taux de recouvrement proche de celui de la formation d'une deuxième ligne (0.3 ML). Ce phénomène différencie donc les deux espèces Ag/Co et permettra de mieux interpréter les données dans le cas d'alliages. Pour des taux de recouvrement proches de la demi monocouche, l'intensité du faisceau réfléchi montre un second pic traduisant une périodicité retrouvée ou une organisation particulière de la surface de Pt(997) recouverte. L'interprétation de ce pic n'est pas encore bien comprise mais une construction de réseaux en bord de marche comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent pourrait être à l'origine d'une telle protubérance.

### Fils d'alliages Ag/Co

Il est donc possible de contrôler en temps réel le processus de décoration de la marche pour l'Ag et le Co séparément. L'idée maintenant est de voir l'influence du sens d'arrivée de ces deux espèces dans la nanostructuration. La figure 24(a) montre que le dépôt de l'équivalent d'une ligne d'Ag bien identifiée par TEAS (apparition d'un pic stable) suivi par une certaine quantité de Co déposé, conduit à l'extinction progressive de l'intensité du faisceau. Celle-ci provient, je le rappelle, d'une augmentation du nombre de défauts dans la structure formée. Puisqu'aucun pic semblable à ceux observés dans les deux systèmes purs n'apparaît, la conclusion qui s'impose est celle où dans la structure, soit un désordre géométrique soit un désordre chimique apparaît. Or les températures étant suffisantes pour organiser toutes les espèces en deux bandes parallèles au minimum (voir partie sur croissance d'adatoms seuls) un pic devrait émerger si tel était le cas. Puisqu'il n'en est rien, l'hypothèse retenue est donc celle d'un désordre chimique apparaissant lors du dépôt successif d'Ag puis de Co (figure 24).

A l'inverse, si un fil de Co bien caractérisé par TEAS est suivi par l'adsorption d'Ag, un pic surgit autour de 0.5ML (figure 25b)) comme dans le cas de la croissance d'Ag sur le Pt(997). Dans ce cas, puisque c'est un comportement semblable à celui de l'Ag que nous retrouvons, il est fort probable, et ce point sera confirmé par les calculs théoriques, que le système Co/Ag formé dans ce sens, présente un ordre parfait constitué de lignes parfaites de Co puis d'Ag (figure 25).

C'est donc à partir de ce comportement singulier dans l'évaporation séquentielle que nous avons développé nos calculs.

## 0.8.2 Résultats théoriques

Les calculs présentés ici se séparent en deux catégories bien distinctes pour permettre une meilleure comparaison avec les données expérimentales. Nous proposons d'abord l'étude des structures de Co et d'Ag par optimisation des potentiels d'interaction. Les différentes énergies potentielles obtenues nous permettront d'émettre un certain nombre d'hypothèses quant à l'arrangement des homo ou hétérofilaire. Puis, afin d'introduire l'ordre (ou le désordre) dans l'alliage par le biais

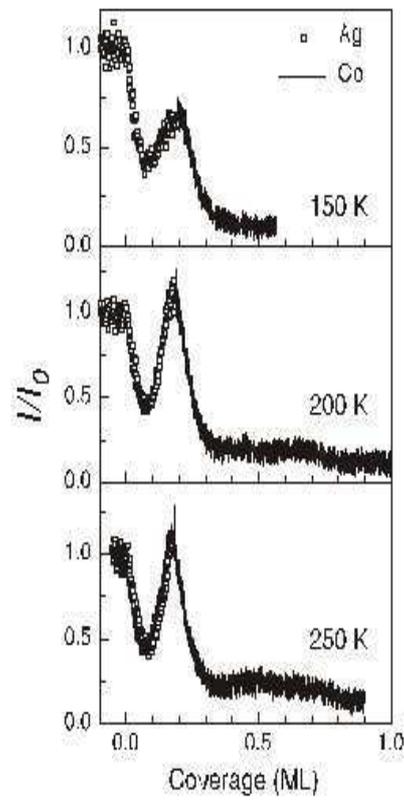


FIG. 24: *Intensité du faisceau d'He réfléchi pour la configuration  $Ag^I Co^{II}$ . Le dépôt d'Ag est stoppé après la complétion de la première ligne et Co est déposé juste après. Une croissance ordonnée engendrerait un maximum pendant le dépôt du Co qui n'est pas observé dans ce cas.*

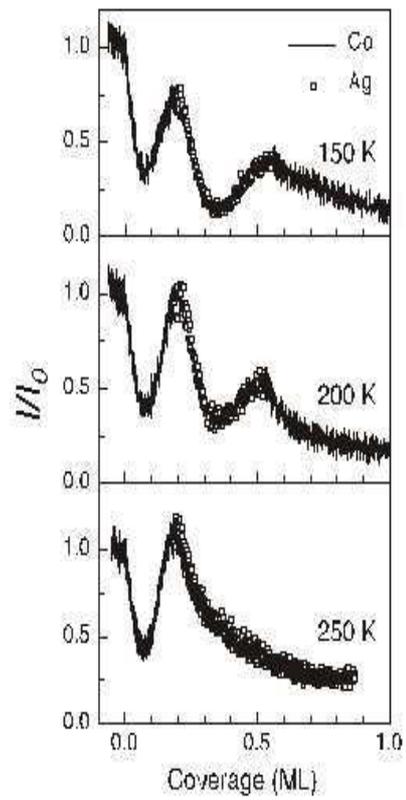


FIG. 25: Intensité du faisceau d'He réfléchi pour la configuration  $Co^I Ag^I$ . Le dépôt d'Ag est effectué après la complétion de la première ligne de Co. La formation de bandes ordonnées est démontrée avec la présence du pic autour de 0.6ML.

de l'entropie de mélange, un modèle thermodynamique de champ moyen nous donnera accès à l'énergie libre des différents systèmes.

### **Comparaison entre les énergies potentielles des différentes structures**

Il est clair maintenant que d'un point de vue strictement potentiel, le puits d'adsorption des marches est suffisamment important pour entraîner la formation d'un nanofil métallique pur que ce soit pour le cobalt (Co), l'argent (Ag) ou le cuivre (Cu). Par contre, les comparaisons entre les énergies de seconde ligne (qui vont nous intéresser ici) sont différentes suivant les espèces et très délicates à interpréter. Par comparaison, nous pouvons consulter les énergies d'un atome englobé dans un îlot. En effet, pour le Co et le Cu, l'énergie d'un atome dans un îlot est légèrement supérieure à celle qu'il aurait dans la seconde rangée. Pour l'Ag ces deux énergies sont semblables. Nous nous attendons donc à une forte compétition d'un point de vue thermodynamique quelques soient les espèces, entre la formation d'une deuxième ligne d'atomes métalliques et celle d'un îlot avec cependant une tendance pour le Co à voir une croissance de deuxième ligne plus difficile et certainement plus rugueuse par rapport à celle de l'Ag puisque les données de potentiel sont inversées. Ceci conforte en tout point ce que nous avons pu constater dans la partie expérimentale. Pour avoir la réponse définitive, la solution serait d'étudier ces différents systèmes cinétiquement. Ces calculs ont déjà été effectués dans le cas de l'Ag et plusieurs pistes peuvent donc être émises sans trop d'hésitations. La largeur des terrasses du Pt(997) est petite et les seuls agrégats susceptibles de croître sur les terrasses de cette surface ont très peu de chances d'être compacts par manque de place, se rapprochant plus de structures filiformes qui dans ce cas sont nettement moins stables qu'une agrégation en bord de marche. D'autre part, les températures utilisées dans ces expériences sont suffisamment importantes pour que le libre parcours moyen des adatoms soit très largement supérieur à la taille des terrasses. Les adatoms ont donc accès aux marches très facilement et ceci a été prouvé dans l'article traitant de la formation de nanofils d'Ag. Par contre une incertitude subsiste quant à l'ordre de ces fils successifs. Aucune preuve jusqu'alors n'est entre nos mains pour justifier l'apparition pour le Co ou le Cu d'une deuxième rangée parfaite ou non. L'Ag donne lieu sur le Pt(997) à une croissance ordonnée avec complétion de la première ligne et quasi complétion de la seconde, puis croissance de petits agrégats périodiques en bord de marche mais cette information nous manque pour les deux autres espèces et trouvera bientôt sa réponse dans de futurs travaux.

Afin de donner une première comparaison avec les résultats expérimentaux concernant la croissance de fils hétéroatomiques, nous présentons maintenant les calculs préliminaires des énergies potentielles de ces structures à 0K. Nous ne pouvons donc pas ici prendre en compte les effets de température mais ces préliminaires ont pour but de nous donner les pistes préalables de recherche. Pour cela nous considérons un mélange équimolaire de 2 ensembles de  $N/2$  atomes

d'espèces différentes arrangés sur deux lignes consécutives au bord d'une marche de la surface de Pt(997) et recherchons l'ordre entre ces deux ensembles pour obtenir l'énergie minimum. Les calculs ont été effectués avec 16 atomes (8 de chaque espèce) et des conditions aux limites périodiques. Les résultats sont résumés sur la figure 26.

Il est clair que les calculs d'optimisation du potentiel de ces structures montrent que les alliages formés par une ligne parfaite de Co suivie d'une ligne de Cu ou d'Ag sont les plus stables. Tout arrangement présentant un alliage binaire désordonné dans la première et deuxième ligne présentera quant à lui une énergie intermédiaire tandis que lorsque l'Ag ou le Cu sont adsorbés en premier sur la surface de Pt(997) pour former une ligne, la ligne suivante de Co n'offrira pas une énergie très favorable par rapport aux deux autres configurations. Ces calculs préliminaires à 0K montrent donc que les structures où les atomes de Co mouillent la marche sont les plus stables. Ainsi une expérience consistant à déposer en premier les adatoms de Co pour former un fil engendrera la création de structure sans mélange. Nous pouvons également constater que la différence en énergie entre les deux structures les plus stables est beaucoup plus grande quand nous étudions le système Co/Cu. Par conséquent, les atomes d'Ag semblent beaucoup plus sensibles à la marche que les atomes de Cu et viendront beaucoup plus facilement se mélanger avec les atomes de Co pour former un alliage de bord de défaut.

### **Effets de température et calculs d'énergie libre**

Pour avoir une meilleure comparaison avec les expériences, nous devons introduire dans nos modèles les effets de température pour étudier la stabilité des fils contenant deux espèces et prédire si l'ordre d'arrivée des adatoms est déterminant pour la stabilité de ces fils. Malgré cette caractéristique cinétique donnée par le sens d'arrivée, les effets hors équilibre ne sont pas pris en compte dans le modèle d'Ising thermodynamique que nous développons. En réalité, les conditions expérimentales particulières pour construire ces structures nous confortent dans cette hypothèse puisque l'adsorption de la deuxième espèce sur la surface n'est faite qu'après un temps très long. Ainsi, un état thermodynamique est atteint constamment au cours de la formation de ces fils. De plus le comportement cinétique du système à hautes températures ne doit pas trop s'éloigner de la structure finale observée à l'équilibre thermodynamique comme nous l'avons vu dans tout ce fascicule.

L'Hamiltonien d'Ising pour un alliage binaire est écrit dans l'approximation de paire (approximation de type BBM) et de plus proches voisins et tous les calculs aboutissant à l'expression de l'énergie libre du système binaire sont détaillés dans l'article qui suit. Pour aboutir à une expression analytique, l'analyse est limitée à trois rangées remplies, au bord de marche, par un mélange équimolaire d'atomes A et B dont les interactions latérales respectives sont équivalentes ( $V_{AA} = V_{BB}$ ). Cette dernière hypothèse est sensiblement bien vérifiée pour les trois métaux que

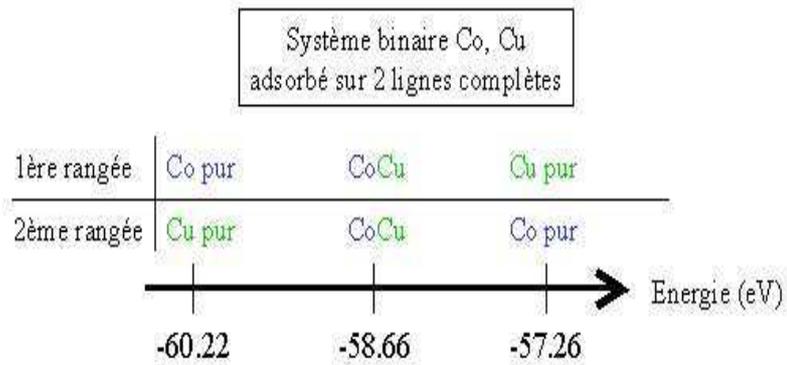
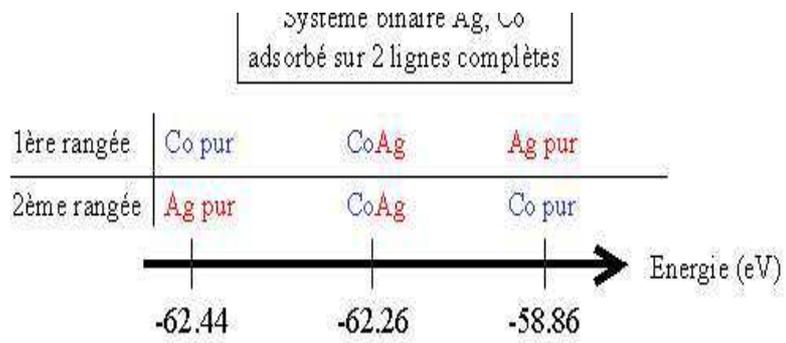


Figure 29 : Energie des différentes structures binaires adoptées en bordure de marches.

FIG. 26: Energie des différentes structures binaires adoptées en bordure de marches.

nous avons envisagés. L'énergie libre s'exprime alors :

$$\frac{F}{N} = \frac{F}{N}(0) + [(b(3) - b(1))M_1 + (b(3) - b(2))M_2 + 2\eta M_1(M_1 + M_2)] + k_B T f(M_1, M_2) \quad (3)$$

où  $M_1$  et  $M_2$  représentent la fraction molaire d'adatoms A (ou B) dans la première et la deuxième rangée respectivement.  $\frac{F}{N}(0)$  apparaît comme un facteur d'échelle qui dépend des contributions potentielles entre les adsorbats et le substrat ( $V_{A-Pt}(\ell)$  et  $V_{B-Pt}(\ell)$ ) et entre les adsorbats eux-mêmes ( $V_{AA}$  et  $V_{BB}$ ). Le terme  $b(\ell)$  est la différence d'énergie potentielle entre  $V_{A-Pt}(\ell)$  et  $V_{B-Pt}(\ell)$  qui caractérise l'évolution du potentiel en fonction de l'éloignement à la marche. Le terme  $\eta$  décrit quant à lui la différence entre les interactions latérales homo ( $V_{AA}$  and  $V_{BB}$ ) et hétéroatomiques ( $V_{AB}$ ) et joue un rôle déterminant dans le mécanisme entraînant ou n'entraînant pas la formation d'un alliage. Tous les paramètres précédents peuvent être déduits de calculs d'optimisation de l'énergie potentielle et nous discuterons ici uniquement l'influence du paramètre  $\eta$  (ou plutôt  $\eta^* = \eta / k_B T$ ) sur la formation des structures binaires en bordure de marche pour une température semblable à celle des expériences ( $T = 220\text{K}$ ).

### Systèmes Ag/Co et Cu/Co

Lorsque  $\eta^*$  est faible, le seul puits profond ( $-500\text{meV}$ ) apparaissant est obtenu pour une structure parfaite formée de Co dans la première ligne et d'Ag dans la seconde (structure que nous noterons  $\text{Co}^I\text{Ag}^{II}$ ). Il faut noter que si du Co était ajouté à cette structure nous pourrions très bien converger vers une structure du type  $\text{Co}^I(\text{AgCo})^{II}$  possédant une énergie équivalente. Cette structure n'est pas à envisager ici puisqu'expérimentalement aucune tentative fructueuse n'a été tentée pour faire croître plus de deux fils successivement alternés.

Si  $\eta^* = 20$  deux minimas sont présents. Le plus profond ( $-540\text{ meV}$ ) correspond à une première ligne formée par du Co en grande majorité (95%) tandis que la seconde contient uniquement de l'Ag. Le deuxième minimum ( $-40\text{ meV}$ ) fait apparaître une structure d'alliage binaire en première ligne suivie d'une rangée de Co.

Si  $\eta^* = 55$  les deux puits correspondant aux mêmes structures restent mais se creusent ( $-800\text{ meV}$  pour le premier et  $-300\text{ meV}$  pour le second).

En réalité, l'estimation grossière de  $\eta^*$  pour le système Ag/Co équimolaire est égale à 12 mais est sans doute faussée par l'hypothèse de paire. Ainsi nous nous trouvons nettement dans le premier cas où la seule structure stable apparaissant est celle avec une ligne de Co pure suivie d'une ligne d'Ag. Par conséquent, lorsque le Co est adsorbé en premier, il forme un fil parfait qui sera suivi par un fil d'Ag lui-même parfait car les conditions thermodynamiques seront alors remplies. Cette situation reflète exactement les observations expérimentales. Il

semble de plus impossible de franchir l'énorme barrière séparant l'état ordonné thermodynamique de l'état d'alliage éventuel présent pour  $\eta^* = 20$  (figure 27). A l'inverse, en s'appuyant sur nos calculs, le dépôt en premier d'une rangée d'Ag suivie par une rangée de Co ne conduit pour ce système à aucun état stable. En toute rigueur, le système devrait donc converger vers un ordre  $\text{Co}^I\text{Ag}^{II}$  d'après les courbes et la faible barrière (représentant le système dans une certaine configuration donnée avec un pourcentage défini d'atomes de Co et d'Ag dans chacune des lignes) séparant les deux états stables (30 meV). Néanmoins, la diffusion intra couche du Co à travers le fil d'Ag devant nécessiter des énergies assez importantes, la limitation cinétique d'un tel phénomène nous pousse à conclure de manière raisonnable que la structure métastable obtenue est une structure d'alliage complet dans les deux lignes, c'est-à-dire un comportement guidé par la cinétique. Cette conclusion conforte une fois de plus les données expérimentales.

Le système Co/Cu se caractérise par les mêmes paramètres que le système Co/Ag et ne nous fera pas aboutir par conséquent à d'autres conclusions.

## Système Ag/Cu

Ce système est lui décrit par des paramètres  $b(\ell)$  et  $\eta$  beaucoup plus faibles que précédemment et nous attendons donc des comportements différents au niveau de la structure adoptée par ces deux adsorbats au pied des marches.

Lorsque  $\eta^*$  est faible, la première rangée est principalement remplie par des adatoms de Cu tandis que l'Ag occupe la seconde. Cependant, un puits existe correspondant à la formation d'un alliage dans les deux rangées avec une espèce prédominant l'autre.

Si  $\eta^* = 10$  deux minimas apparaissent. Le premier à  $-170$  meV correspond à une première ligne d'alliage à majorité de Cu tandis que l'Ag occupe la seconde. Le deuxième à  $-100$  meV représente strictement la situation inverse c'est-à-dire un alliage en première ligne avec une majorité d'Ag suivie par une deuxième ligne de Cu.

Si  $\eta^* = 20$  les deux minimas deviennent équivalents en énergie.

Or pour ce système nous avons estimé la valeur de  $\eta^*$  à 5. Dans ce cas, lorsque le Cu est déposé en premier, il forme une rangée ordonnée qui n'est pas détruite par l'addition d'Ag entraînant la formation d'un système  $\text{Cu}^I\text{Ag}^{II}$ . Pour l'expérience inverse, la situation  $\text{Ag}^I\text{Cu}^{II}$  peut être également obtenue même si elle ne correspond pas à l'état le plus stable. En réalité, lorsque les adatoms d'Ag sont déposés en premier, le système peut très bien se geler dans une structure métastable  $\text{Ag}^I\text{Cu}^{II}$  quasi parfaite dans les deux lignes correspondant au second puits de potentiel puisque l'alliage est clairement moins stable et parce que la haute barrière d'énergie qui bloque le système dans cette configuration l'empêche d'atteindre son état minimum  $\text{Cu}^I\text{Ag}^{II}$  (figure 28).

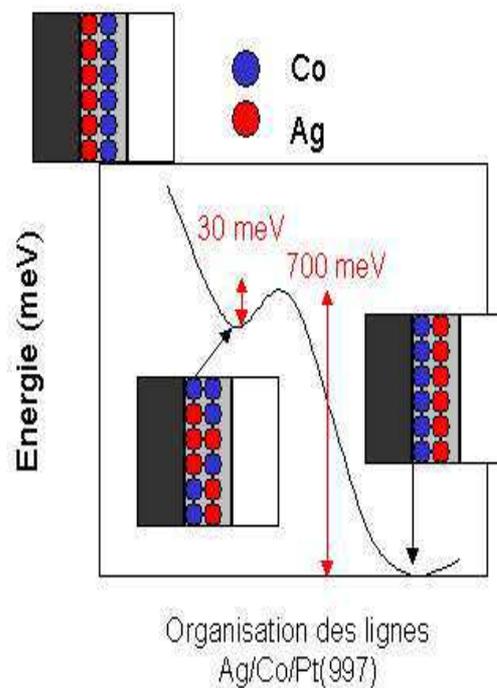


Figure 30 : Coupe transversale de l'énergie potentielle possédée par les différentes structures binaires.

FIG. 27: Coupe transversale de l'énergie potentielle possédée par les différentes structures binaires CoAg. Une structure où deux lignes de Co et d'Ag bien définies apparaissent est représentée soit à droite soit à gauche de la figure. Tout point intermédiaire dans le schéma correspond à un alliage avec un pourcentage donné d'atomes des deux espèces dans chacune des lignes.

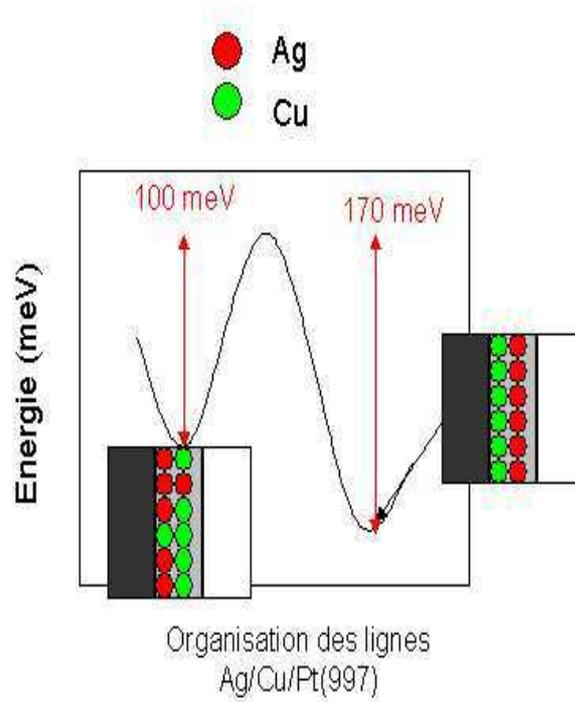


Figure 31 : Coupe transversale de l'énergie potentielle possédée par les différentes structures binaires.

FIG. 28: Coupe transversale de l'énergie potentielle possédée par les différentes structures binaires AgCu. Une structure où deux lignes de Cu et d'Ag bien définies apparaissent est représentée soit à droite soit à gauche de la figure. Tout point intermédiaire dans le schéma correspond à un alliage avec un pourcentage donné d'atomes des deux espèces dans chacune des lignes.

## Conclusion

Cette analyse thermodynamique est assez convaincante puisque les comportements observés pour le système Ag/Co/Pt(997) permettent d'interpréter les expériences de TEAS. En effet, la formation d'une structure  $\text{Co}^I\text{Ag}^{II}$  est tout à fait stable thermodynamiquement si le Co puis l'Ag sont adsorbés dans cet ordre et ce quelque soit le paramètre  $\eta^*$ . Par contre si l'ordre inverse d'adsorption est choisi le système tendra vers la formation d'un alliage en bordure de marches consécutif à une diffusion, dans le fil d'Ag, des adatoms de Co. Les conclusions émises dans le cadre des systèmes Co/Cu et Ag/Cu ne sont que pures hypothèses puisqu'aucune expérience n'a été effectuée à Lausanne et ces travaux pourront donc servir de base pour des interprétations à venir.

Nous avons donc à travers cette application ouvert la voie aux études d'arrangements en bordure de défaut de systèmes binaires. Il est bien clair que ces travaux ne reflètent pas exactement la réalité physique. Ils ne permettent pas notamment d'aboutir aux explications à fournir quant à la formation des alliages de surface et sont juste le résultat d'un état thermodynamique donné vers lequel doit tendre le système. La réponse ne pourra venir que d'études cinétiques complètes incluant les phénomènes d'intradiffusion. En effet depuis longtemps les phénomènes d'échange entre atomes adsorbés et ceux de surface sont reconnus comme étant des éléments favorisant la diffusion car les barrières sont parfois abaissées par rapport à un chemin de diffusion classique. L'introduction de tels processus dans un programme numérique cinétique nécessite la description précise et rigoureuse de ceux-ci dans le cadre d'espèces différentes en présence. Actuellement, aucun traitement judicieux n'est encore élaboré, ce qui nous pousse à conserver les interprétations données par les modèles thermodynamiques.

## 0.9 Article : Croissance de fils de composition modulée d'Ag/Co sur du Pt(997)

## 0.10 Conséquence du contrôle du confinement symétri- que : perturbation de l'ordre d'une monocouche moléculaire

Comme nous l'avons écrit précédemment, nous avons choisi d'étudier l'adsorption de  $N_2$  sur le cuivre oxygène pour d'une part envisager les orientations comme degré de liberté supplémentaire mais également pour suivre directement par le biais du CuO le rôle du confinement.

La surface reconstruite de Cu(110)/Cu(110)-(2 × 1)O que nous nommons très fréquemment phase zébrée (figure 29) est constituée de terrasses de Cu(110) séparées par des domaines de Cu(110) reconstruit par oxygène. Ce substrat est particulièrement intéressant car le contrôle des largeurs des domaines de Cu(110)-(2 × 1)O est possible expérimentalement en jouant simplement sur la quantité d'oxygène  $\Theta_O$  introduite dans la chambre ultra-vide [167]. Le mécanisme de reconstruction est connu depuis quelques années. Nous voyons alors que spontanément, cet oxygène s'organise sur la surface de Cu(110) selon une reconstruction (2 × 1). De plus, le recouvrement du Cu a lieu selon une succession de domaines CuO de même taille dont la stabilité est due aux contraintes élastiques existant entre eux. Il semble donc très intéressant de voir l'influence de la largeur de chacun de ces domaines (cuivre pur et cuivre reconstruit) sur l'auto-organisation d'une monocouche de  $N_2$  adsorbée et voir si des transitions de phase orientationnelles peuvent être induites par le confinement. L'ensemble des caractéristiques de la surface ainsi que toutes les interactions potentielles entre les molécules d'adsorbat et cette surface sont parfaitement connues et données dans des articles antérieurs. De même la caractérisation de la géométrie d'adsorption d'une monocouche de  $N_2$  adsorbée sur le cuivre pur ou sur le cuivre reconstruit a déjà été effectuée.

Afin d'étudier l'influence du confinement, il faut adopter une stratégie de recherche du minimum de potentiel la plus performante qui soit. Or, étant donné le nombre de degrés de liberté, une procédure de gradient conjugué est vouée à l'échec compte tenu de l'ensemble des minima locaux à séparer. Nous avons choisi d'utiliser un algorithme de recuit simulé pour minimiser le potentiel total incluant les énergies d'interaction adsorbat-adsorbat et adsorbat-substrat par rapport à la position des centres de masse et de l'orientation de chacune des molécules adsorbées sur la surface.

Sur des terrasses très grandes de cuivre pur ( $\Theta_O \rightarrow 0$ ) ou de cuivre reconstruit par l'oxygène parfait ( $\Theta_O \rightarrow 0.5$ ), l'optimisation de l'énergie potentielle d'interaction montre que les molécules de  $N_2$  adoptent une géométrie d'équilibre, en monocouche, de type pinwheel [168] ou (4 × 3) [169] respectivement (figure 30). Ces géométries sont les mêmes que celles obtenues pour les phases parfaites ( $\Theta_O = 0$  ou 0.5). Pour les taux intermédiaires, l'analyse est plus compliquée.

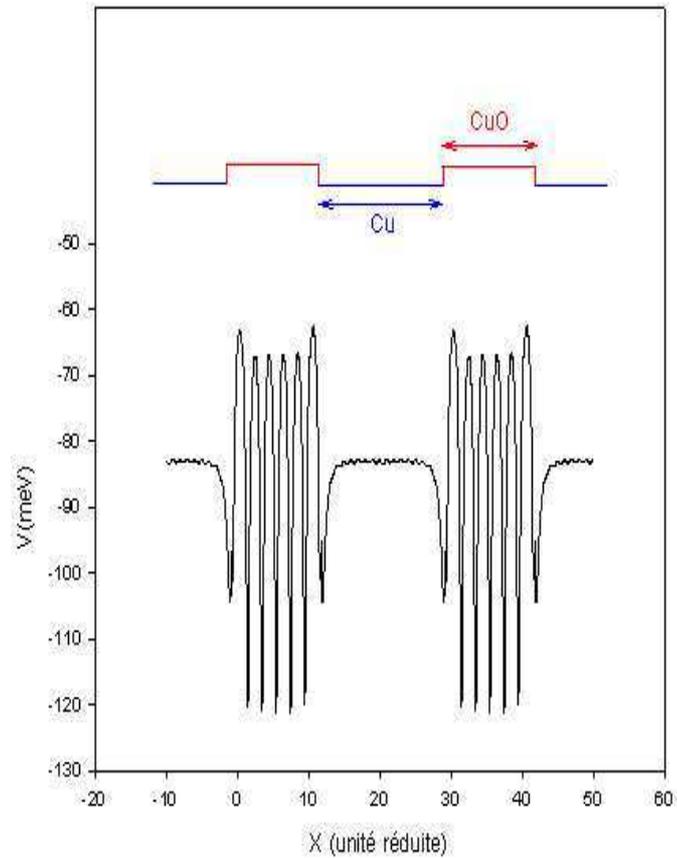


Figure 26 : Energie potentielle ressentie par une molécule de  $N_2$  voyageant sur une surface constituée d'une succession de domaine de Cu(110) et de cuivre reconstruit CuO. Ici le nombre de rangées de Cuivre totale est de 25 tandis que le nombre de rangées de CuO est de 6.

FIG. 29: *Energie potentielle ressentie par une molécule de  $N_2$  voyageant sur une surface constituée d'une succession de domaine de Cu(110) et de cuivre reconstruit CuO. Ici le nombre de rangées de cuivre totale est de 25 tandis que le nombre de rangées de CuO est de 6.*

Les centres de masse bougent peu en moyenne mais les orientations elles, sont fortement perturbées.

Dans la phase pinwheel, les molécules se placent toutes dans les rangées  $[1\bar{1}0]$ . La cellule primitive comporte sept molécules dont six se placent à plat sur la surface et s'enroulent autour d'une située perpendiculairement à la surface. Cet arrangement particulier s'explique simplement par le fait que les interactions de  $N_2$  avec le substrat ont tendance à coucher les molécules sur la surface alors que les interactions quadrupolaires entre molécules d'azote ont tendance à les rendre perpendiculaires. Il existe alors une compétition subtile qui donne cet arrangement en roue. Les orientations de la phase  $(4 \times 3)$  sur le CuO pur sont plus simples. Toutes les molécules s'orientent selon la direction  $[001]$  aussi bien sur les rangées qu'entre celles-ci car les interactions électrostatiques avec ce substrat sont trop fortes par rapport aux interactions latérales entre molécules.

Pour comparer directement avec les données de diffraction d'He, nous avons calculé pour chaque largeur de domaines CuO (ou encore pour tout taux de recouvrement  $\Theta_O$ ) en oxygène l'intensité des spots de diffraction le long du vecteur d'onde  $(0, k_y)$  caractéristique de la phase  $(4 \times 3)$  sur le CuO et le long de la direction  $(k_x = 0.19a^{-1}, k_y = 0.20a^{-1})$  liée à la présence de la phase pinwheel sur le Cu(110). La figure 31 représente l'intensité théorique ainsi que l'intensité expérimentale de deux pics caractéristiques de ces structures en fonction du taux de recouvrement en oxygène donc de la largeur du confinement.

A partir de nos calculs, nous pouvons constater que le pic  $(0, 1/3)$  de la phase  $(4 \times 3)$  reste visible, bien que son intensité diminue progressivement lorsque  $\Theta_O$  diminue mais avec des taux de recouvrement en oxygène un peu plus larges que les données expérimentales. Il disparaît complètement seulement lorsque  $\Theta_O \leq 0.2$ . A l'inverse le pic représentant la structure pinwheel disparaît immédiatement sans passer par une phase de diminution d'intensité progressive. Son extinction rapide s'explique par le remplacement de la structure pinwheel par une phase incommensurable et totalement désordonnée orientationnellement. La comparaison avec les données expérimentales est assez satisfaisante et permet d'expliquer la disparition des pics de diffraction en terme de disparition de phases et de formation de nouvelle phase sur le substrat et non comme une limitation expérimentale liée à la diffraction d'He comme nous pouvions le penser au départ. L'extinction moins rapide du pic de la structure  $(4 \times 3)$  s'explique par une corrugation beaucoup plus grande offerte par les rangées de CuO qui bloque les molécules de diazote et leurs orientations dans un état métastable très longtemps. A l'inverse, sur la surface de cuivre, la corrugation ressentie par les molécules est beaucoup moins importante et les effets de confinement se font très rapidement ressentir. La phase pinwheel est donc très vite perturbée par les effets induits par les deux bords de marche attractifs et se désoriente complètement pour optimiser son énergie totale en adoptant une phase incommensurable.

Les calculs de structure d'équilibre de monocouche moléculaire nous permettent de montrer à travers cet exemple une autre conséquence du confinement.

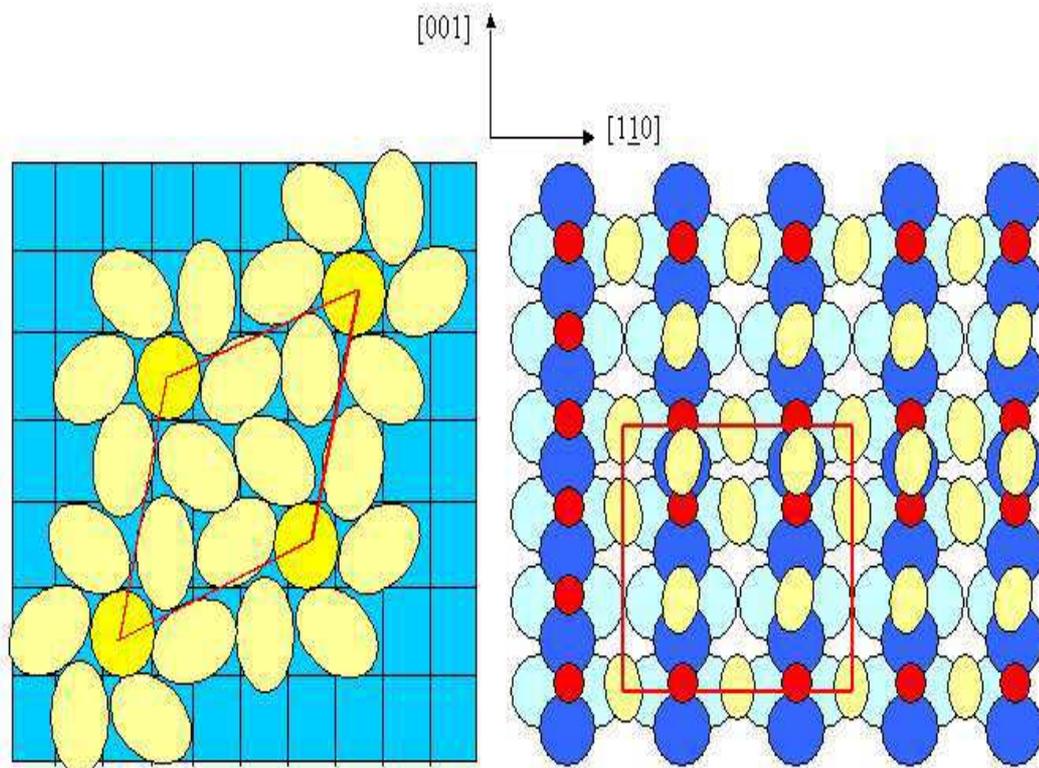


Figure 27 : a) Structure pinwheel du  $N_2$  sur le Cu(110) parfait  
 b) Structure (4x3) du  $N_2$  sur le CuO parfait.  
 La couleur bleue représente des atomes de Cu, le rouge correspond  
 aux atomes d'O et le jaune aux molécules de  $N_2$ .

FIG. 30: a) Structure pinwheel du  $N_2$  sur le Cu(110) parfait.  
 b) Structure (4 × 3) du  $N_2$  sur le CuO parfait.

La couleur bleue représente des atomes de Cu, le rouge correspond aux atomes d'O et le jaune  
 aux molécules de  $N_2$ .

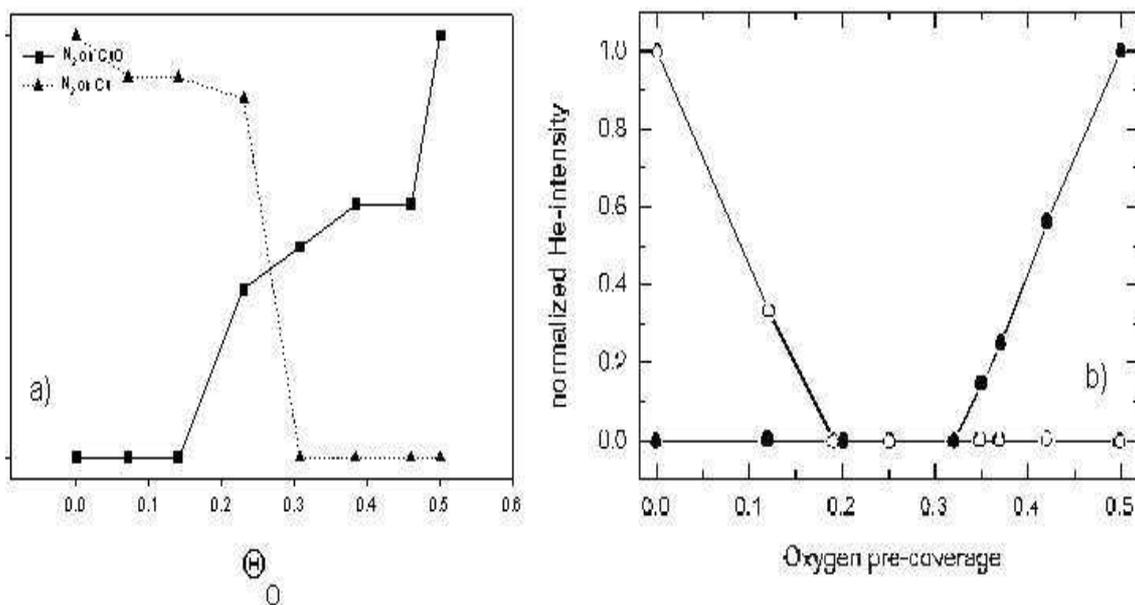


Figure 28 : Intensités théorique (a) et expérimentale (b) des pics de diffractions les plus intenses de la structure pinwheel sur le Cu(110) (pic (1,0)) et de la structure (4x3) sur le CuO (pic(0,1/3)).

FIG. 31: Intensités théoriques (a) et expérimentales (b) des pics de diffractions les plus intenses de la structure pinwheel sur le Cu(110) (pic(1,0)) et de la structure (4 × 3) sur le CuO (pic (0,1/3)).

En effet, dans ce cas, les conditions de bord perturbent fortement les orientations des structures moléculaires. Il nous est pour l'instant impossible de vérifier si cinétiquement ces structures sont correctes ou si au contraire elles peuvent être largement changées. Néanmoins, il existe un nombre de configurations moléculaires désordonnées considérables qui amènent toutes à des énergies sensiblement comparables. Le rôle des effets cinétiques dans le choix d'un désordre particulier ne semble donc pas primordial et n'apporte pas un grand intérêt ici puisque l'essentiel, dans cette étude est d'interpréter la disparition de la phase pinwheel lorsque le confinement devient plus important.

### **0.11 Article : Arrangement des molécules de $N_2$ sur la phase zébrée de $Cu(110) / Cu(110)-(2 \times 1)O$**



**Sixième partie**  
**Conclusion générale**

Dans ce mémoire, nous avons présenté une étude théorique et numérique des phénomènes de croissance d'atomes de différentes espèces adsorbés sur des surfaces métalliques dans le but de fabriquer des fils atomiques. La croissance est le fruit d'une compétition importante entre des phénomènes cinétiques aléatoires se déroulant simultanément. Le dépôt d'atomes est gouverné par un paramètre contrôlable expérimentalement, le flux, et permet, selon la puissance de ce dernier, d'imposer un régime où tous les atomes sont libres de diffuser sur la surface. Dans le cas d'un flux faible les atomes diffusants ne sont pas trop perturbés par l'arrivée des autres atomes déposés. Au contraire un régime où tous les mouvements sont gelés (phénomène de percolation) est obtenu pour les flux très forts. La diffusion de surface des atomes s'est avérée être le processus fondamental guidant la croissance. Au travers d'une étude théorique historique, nous avons montré qu'une loi de type Arrhénius convenait théoriquement pour reproduire la diffusion. Cette loi prend la forme d'une exponentielle décroissante proportionnelle à la barrière de diffusion et inversement proportionnelle à l'énergie thermique possédée par l'adatome. Nous avons montré qu'elle était valable quelles que soient les conditions de friction imposées à l'adatome qui diffuse. Seul le préfacteur intervenant devant l'exponentielle peut changer énormément selon le type de friction. Les systèmes que nous avons étudiés montrent tous des barrières de potentiel beaucoup plus importantes que l'énergie thermique. Ainsi, le terme exponentiel est toujours dominant par rapport à l'expression du préfacteur. Ceci nous a permis d'introduire ce dernier sous la forme d'un paramètre constant. Le phénomène de diffusion, au-delà de son caractère complètement aléatoire, dépend donc cruciallement du potentiel et de la température qui constitue pour nous le deuxième paramètre expérimental à étudier.

La mise au point d'un programme numérique de cinétique de croissance (KMC) prenant en compte les processus hors équilibre intervenant lors de cette croissance, nous a permis de contourner le problème d'une résolution analytique des équations phénoménologiques traduisant l'évolution temporelle des densités d'agrégats divers présents sur la surface. La spécificité du programme KMC est sans aucun doute la prise en compte, dans les phénomènes diffusionnels, de la barrière effective à franchir en fonction des environnements de départ et d'arrivée de l'adatome. Malgré un nombre important de processus à énumérer et à quantifier, le programme s'est avéré très performant tant en rapidité qu'en qualité des résultats. Nous avons pu ainsi étudier complètement la croissance et l'auto-organisation d'espèces métalliques adsorbées sur des surfaces différentes.

La principale idée à retenir de ce travail est l'importance des défauts dans l'auto-organisation atomique. Nous avons en effet prouvé, qu'en leur présence, la croissance pouvait donner lieu, dans des conditions de température et de flux données, à l'apparition de structures filiformes ou périodiques en bordure du défaut.

L'utilisation d'une surface anisotrope présentant deux marches perpendiculaires a permis d'instaurer deux régimes différents selon la température. A basse

température, une des directions de diffusion est gelée et l'accès à une marche est empêché. Il y a formation d'un fil atomique parallèlement à cette dernière et instauration d'un régime cinétique. A l'inverse, si la température est suffisamment élevée pour que tous les mouvements soient permis, la marche perpendiculaire, plus stable d'un point de vue potentiel est complètement habillée avant l'autre. Un régime thermodynamique est alors atteint et le fil atomique change d'orientation en fonction de la température. Les deux comportements différents à basse et haute température ont été également observés expérimentalement.

L'étude du confinement permet d'améliorer la croissance par MBE où les tailles des îlots sont toujours très bien distribuées et d'accéder au fil parfait. Dans le cas de l'Ag sur la surface vicinale de Pt(997), nous avons montré que le confinement favorisait la formation du fil en empêchant la croissance sous forme dendritique des îlots adsorbés en bord de marches. La cinétique de croissance expérimentale et théorique concernant l'élaboration d'un fil métallique d'Ag sur une surface vicinale de Pt(997) conduit aux mêmes conclusions, à savoir qu'il faut se placer dans des conditions expérimentales telles que le flux soit de l'ordre de  $10^{-3}$  ML/s tandis que la température avoisine 300 K. Cette comparaison supplémentaire entre les résultats expérimentaux et nos résultats théoriques a conforté nos choix pris pour le programme KMC. Le fait d'incorporer les barrières effectives pour les différents processus donne d'excellents résultats. Le but de la thèse a donc été atteint puisque nous sommes maintenant en mesure de prédire les conditions expérimentales de croissance pour des systèmes métalliques sous réserve que la forme d'énergie potentielle soit également bien connue.

Néanmoins, le programme tel qu'il a été construit ne permet que d'étudier des systèmes atomiques et non moléculaires. La suite logique à donner à ce travail consiste donc, en accord avec les premiers résultats d'étude de géométrie d'équilibre, à étudier la cinétique de croissance de molécules de diazote adsorbées sur les surfaces zébrées de cuivre reconstruites par l'oxygène. Ce travail demande notamment une étude complète de la diffusion de la molécule adsorbée et de l'influence de son orientation. Les processus semblent beaucoup plus nombreux que pour un atome où l'orientation n'entre pas en jeu, et il faudra certainement envisager un algorithme différent. D'autres systèmes moléculaires comme LiF seront également envisagés d'un point de vue cinétique. Ce type de molécules offrant un moment dipolaire extrêmement fort on peut raisonnablement s'attendre à des alignements très particuliers entre dipôles. L'intérêt manifeste serait d'obtenir des fils ferroélectriques.

Enfin, l'étude thermodynamique des alliages binaires nous conduira certainement à une étude cinétique de ceux-ci pour comprendre comment l'ordre d'arrivée des atomes joue sur la géométrie de croissance. Cette question demande une étude approfondie des phénomènes à l'origine de l'interdiffusion de deux espèces au voisinage des marches. L'étude des phénomènes d'échange est d'ailleurs un sujet très mobilisateur actuellement et mérite sûrement d'être envisagé complètement. Très peu de publications sur ce sujet ne sont pour l'instant disponibles du moins en ce

qui concerne le mécanisme d'échange lui-même. Nous avons déjà commencé ces travaux au cours des derniers mois de ma thèse. Une amélioration de la technique utilisée est à envisager très sérieusement car les barrières d'énergie potentielle liées à l'échange sont pour le moment surestimées lorsqu'elles sont comparées avec les données expérimentales. L'aboutissement de ce travail permettra de définir les conditions idéales de formation d'alliages filiformes, ordonnés ou non, et l'ensemble de ces investigations nous conduira tout naturellement à l'étude des propriétés magnétiques et/ou électriques de conduction de ces nanostructures filiformes.

# Bibliographie

- [1] C. Weisbuch and G. Vinter, Quantum Semiconductor Structures (Academic, Boston).
- [2] C. Weisbuch, S. Beaumont, C. Sotomayor-Torrès, J. P. Kotthaus, K. Harman, P. Van Daele and F. Briones, *La Recherche* **237**, **22**, 1298 (1991).
- [3] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Denbaars and P. M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3203 (1993).
- [4] R. Nötzel, N. Ledentsov, L. Däweritz, M. Hohenstein and K. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3812 (1991).
- [5] H. Brune, M. Giovannini, K. Bromann and K. Kern, *Nature* **394**, 451 (1998).
- [6] M. Asada, Y. Miyamoto and Y. Svetmatsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L95 (1985).
- [7] H. Hinderthür, F. Rushewitz, H.-J. Lohe, S. Lechte, K. Sengstock and W. Ertmer, *Phys. Rev. A* **59**, 2216 (1999).
- [8] S. Burger, K. Bongs, S. Dettmer, W. Ertmer, K. Sengstock, A. Sanpera, G. V. Shlyapnikov and M. Lewenstein, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5198 (1999).
- [9] J. Denschlag, D. Cassettari and J. Schmiedmayer, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2014 (1999).
- [10]
- [11] R. Feynman, *Engineering and Science*, Février **22**, 1960.
- [12] L. Birotheau, A. Izrael, J. Y. Marzin, R. Azoulay, V. Thierry-Mieg and F. R. Ladan, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 3023 (1992).
- [13] D. M. Eigler and E. K. Schweitzer, *Nature* **344**, 524 (1990).
- [14] A. D. Kent, S. V. Molnar, S. Gider, and D. D. Awschalom, *J. Appl. Phys.* **76**, 6656 (1994).
- [15] S. Chandrasekhar, *Reviews of Modern Physics* **15**, 1 (1943).
- [16] H. A. Kramers, *Physica* **7**, 284 (1940).
- [17] J.L. Lebowitz and E. Rubin, *Phys. Rev.* **131**, 2381 (1963).
- [18] J.L. Lebowitz and P. Résibois, *Phys. Rev.* **139**, A1101 (1965).
- [19] J. McKenna and H.L. Frisch, *Phys. Rev.* **145**, 93 (1966).
- [20] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **3**, 107 (1935).

- [21] G. Wahnström, in *Interaction of atoms and molecules with solid surfaces*, Bortolani chap. 16, Plenum Press NY (1990).
- [22] V.I. Mel'nikov and S.V. Meshkov, *J.Chem. Phys.* **85**, 1018 (1986).
- [23] R. Ferrando, R. Spadacini, G. E. Tommei, *Phys. Rev. E* **48**, 2437 (1993).
- [24] K. D. Dobbs, D. J. Doren, *J. Chem. Phys.* **97**, 3722 (1992).
- [25] G. Wahnström, *Phys. Rev. B* **33**, 1020 (1986).
- [26] J. J. M. Beenakker, S. Y. Krylov, *Surf. Sci.* **411**, L816 (1998).
- [27] S.C. Ying, *Phys. Rev. B* **41**, 7068 (1990).
- [28] V.I. Mel'nikov, *Phys. Rep* **209**, 1 (1991).
- [29] A.M. Berezhkovskii, P. Talkner, J. Emmerich, and V. Yu. Zitsermann, *J. Chem. Phys.* **105**, 10890 (1996).
- [30] D. F. Calef and P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **87**, 3387 (1983).
- [31] H. Dekker, *Physica A* **135**, 80 (1986).
- [32] P. Hänggi, P. Talkner and M. Borkovec, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 251 (1990).
- [33] A.N. Drozdov, *Phys. Rev. E* **58**, 2865 (1998).
- [34] A.N. Drozdov, *J. Chem. Phys.* **111**, 6481 (1999).
- [35] P. G. Wolynes, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 968 (1981).
- [36] P. Hänggi, *J. Stat. Phys.* **42**, 105 (1986).
- [37] A. J. Leggett, S. Chakravarty, A. T. Dorsey, M. P. A. Fischer, A. Garg, and W. Zwerger, *Rev. Mod. Phys.* **59**, 1 (1987).
- [38] R. Zwanzig, *J. Stat. Phys.* **9**, 215 (1973).
- [39] E. Pollak, *J. Chem. Phys.* **85**, 865 (1986).
- [40] E. Pollak, H. Grabert, and P. Hänggi, *J. Chem. Phys.* **91**, 4073 (1989).
- [41] E. Cortes, B. J. West, and K. Lindenberg, *J. Chem. Phys.* **82**, 2708 (1985).
- [42] A. O. Caldiera and A. J. Leggett, *Ann. Phys.* **149**, 347 (1983).
- [43] R. F. Grote and J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.* **73**, 2715 (1980).
- [44] H. Grabert, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1683 (1988).
- [45] R. Reygada, A. H. Romero, K. Lindenberg and J. M. Sancho, *J. Chem. Phys.* **111**, 676 (1999).
- [46] D. Kohen, and D. Tannor, *J. Chem. Phys.* **103**, 6013 (1995).
- [47] G. Wahnström, *Surf. Sci.* **159**, 311 (1984).
- [48] G. Wahnström, *Surf. Sci.* **164**, 449 (1985).
- [49] R. DiFoggio and R. Gomer, *Phys. Rev. B* **25**, 3490 (1982).
- [50] S.C. Wang and R. Gomer, *J. Chem. Phys.* **83**, 4193 (1985).
- [51] G. Ehrlich and K. Stolt, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **31**, 603 (1980).
- [52] J. D. Doll and A. F. Voter, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **38**, 413 (1987).
- [53] K. Kitahara, H. Metiu, J. Ross and R. Silbey, *J. Chem. Phys.* **83**, 4193 (1985).

- [54] S. Efrima and H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **69**, 2286 (1978).
- [55] G. Wahnström, *J. Chem. Phys.* **89**, 6996 (1988).
- [56] D. H. Zhang and J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **111**, 5741 (1999).
- [57] V. Pouthier and J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **113**, 1204 (2000).
- [58] A. F. Voter and J. D. Doll, *J. Chem. Phys.* **82**, 80 (1985).
- [59] G. Wahnström and H. Metiu, *Chem. Phys. Lett.* **145**, 44 (1988).
- [60] K. Haug, G. Wahnström and H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **92**, 2083 (1989).
- [61] Z. Zhang, K. Haug and H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **93**, 3614 (1990).
- [62] T. R. Linderoth, S. Horch, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, and F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4978 (1977).
- [63] Y. Georgievskii and E. Pollak, *Phys. Rev. E* **49**, 5098 (1994).
- [64] Y. Georgievskii, M. A. Kozhushner and E. Pollak, *J. Chem. Phys.* **102**, 6908 (1995).
- [65] E. Hershkovitz, P. Talkner, E. Pollak and Y. Georgievskii, *Surf. Sci.* **421**, 73 (1999).
- [66] I. Rips and E. Pollak, *Phys. Rev. A* **41**, 5366 (1990).
- [67] J. C. Tully, G. H. Gilmer and M. Shugard, *J. Chem. Phys.* **71**, 1630 (1979).
- [68] M. R. Mruzik and G. M. Pound, *J. Phys. F* **11**, 1403 (1981).
- [69] G. De Lorenzi, G. Jacucci and V. Pontikis, *Surf. Sci.* **116**, 391 (1982).
- [70] X. D. Xiao, Y. Xie, C. Jakobsen, H. Galloway, M. Salmeron, Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3860 (1995).
- [71] C. Uebing, R. Gomer, *Surf. Sci.* **306**, 419 (1994) ; *Surf. Sci.* **306**, 427 (1994) ; *Surf. Sci.* **317**, 165 (1994).
- [72] J. Merikoski and S. C. Ying, *Surf. Sci.* **381**, L623 (1997).
- [73] R. L. Schwoebel and E. J. Shipsey, *Appl. J. Phys.* **37**, 3682 (1966).
- [74] A. Natori and R. W. Godby, *Phys. Rev. B* **47**, 15816 (1993).
- [75] H. W. Fink and G. Ehrlich, *Surf. Sci.* **173**, 128 (1986).
- [76] S. C. Wang and G. Ehrlich, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2509 (1991).
- [77] C. L. Liu and J. B. Adams, *Surf. Sci.* **265**, 262 (1992).
- [78] J. Merikoski, I. Vattulainen, J. Heinonen and T. Ala-Nissila, *Surf. Sci.* **387**, 167 (1997).
- [79] P. J. Feibelman, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 729 (1990).
- [80] V.P. Zhdanov, *Surf.Sci.* **194**, 1(1988) ; *Surf. Sci. Lett.* **111**, 662(1981).
- [81] T. A. Witten and L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1400 (1981) ; *Phys. Rev. B* **27**, 5686 (1983).
- [82] P. Meakin, *Phys. Rev. A* **27**, 1495 (1983).
- [83] T. Vicsek, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2281 (1984).
- [84] T. Nagatani, *J. Phys. Soc. Jap.* **62**, 981 (1993).

- [85] S. Stoyanov and D. Kaschiev, Current Topics in Mat. Science, Ed. E. Kaldis, (North-Holland,1981).
- [86] J. Villain, A. Pimpinelli , L. Tang and D. Wolf, J. Phys. I France **2**, 2107 (1992).
- [87] L. H. Tang, J. Phys. I France **3**, 935 (1993).
- [88] G. Zinsmeister, Vacuum **16**, 529 (1966) ; M. J. Stowell, Phil. Mag. **26**, 349 (1972) ; Phil. Mag. **26**, 361 (1972) ; J. A. Venables and D. J. Ball, Proc. Roy. Soc. Lond. A **322**, 331 (1971) ; J. A. Venables, Philos. Mag. **17**, 697 (1973) ; Phys. Rev. B **36**, 4153 (1987) ; Surf. Sci. **299/300**, 798 (1994) ; J. A. Venables, G. D. T. Spiller and M. Hanbücken, Rep. Prog. Phys. **47**, 399 (1984) ; P. Jensen, A. L. Barabási, H. Larralde, S. Havlin and H. E. Stanley, Phys. Rev. B **50**, 15316 (1994).
- [89] C. Chapon, and C. R. Henry, Surf. Sci. **106**, 152 (1981).
- [90] D. Kaschiev, Surf. Sci. **86**, 14 (1979).
- [91] J. M. Wen, S. L. Chang, J. W. Burnett, J. W. Evans and P. A. Thiel, Phys. Rev. Lett. **73**, 2591 (1994).
- [92] K. Morgenstern, G. Rosenfeld, G. Poelsema and G. Comsa, Phys. Rev. Lett. **74**, 2058 (1995).
- [93] D. S. Sholl and R. T. Skodje, Phys. Rev. Lett. **75**, 3158 (1995).
- [94] S. V. Khare and T. L. Einstein, Phys. Rev. B **54**, 11752 (1996).
- [95] T. R. Mattsson, G. Mills and H. Metiu, J. Chem. Phys. **110**, 12151 (1999).
- [96] J. M. Soler, Phys. Rev. B **50**, 5578 (1994).
- [97] S. C. Wang and G. Ehrlich, Phys. Rev. Lett. **79**, 4234 (1997).
- [98] S. C. Wang, U. Kürpick and G. Ehrlich, Phys. Rev. Lett. **81**, 4923 (1998).
- [99] L. Bardotti, P. Jensen, A. Hoareau, M. Treilleux and B. Cabaud, Phys. Rev. Lett. **74**, 4694 (1995) ; P. Deltour, J. L. Barrat and P. Jensen, Phys. Rev. Lett. **78**, 4597 (1997).
- [100] P. Meakin, Phys. Rev. Lett. **51**, 1119 (1983) ; M. Kolb, R. Botet and R. Jullien, Phys. Rev. Lett. **51**, 1123 (1983).
- [101] P. Jensen, A. L. Barabási, H. Larralde, S. Havlin and H. E. Stanley, Fractals **4**, 321 (1996).
- [102] P. Jensen, H. Larralde, and A. Pimpinelli, Phys. Rev. B **55**, 2556 (1997).
- [103] L. Bardotti, P. Jensen, A. Hoareau, M. Treilleux, B. Cabaud, A. Perez and F. C. Santos Aires, Surf. Sci. **367**, 267 (1996).
- [104] E. Kopatzki, S. Gunther, W. Nichtl-Pecher and R.J. Behm, Surf. Sci. **284**, 154 (1993).
- [105] S. Gunther, E. Kopatzki, M. C. Bartelt, J. W. Ewans and R. J. Behm, Phys. Rev. Lett. **73**, 553 (1994).
- [106] R. Q. Hwang, J. Schröder, C. Günter and R. J. Behm, Phys. Rev. Lett. **67**, 3279 (1991).

- [107] T. Michely, M. Hohage, M. Bott and G. Comsa, Phys. Rev. Lett. **70**, 3943 (1993).
- [108] M. Bott, T. Michely and G. Comsa, Surf. Sci. **272**, 161 (1992).
- [109] C. Ratsch, A. Zangwill, P. Smilauer, and D. D. Vvedensky, Phys. Rev. Lett. **72**, 3194 (1994).
- [110] G. T. Barkema, O. Biham, M. Breeman, D. O. Boerma and G. Vidali, Surf. Sci. **306**, L569 (1994).
- [111] M. Breeman, G. T. Barkema, M. H. Langelaar and D. O. Boerma, Thin Solid Film **272**, 195 (1996).
- [112] P. Zeppenfeld, J. Goerge, M. Büchel, R. David and G. Comsa, Surf. Sci. **318**, L1187 (1994).
- [113] O. Biham, G. T. Barkema and M. Breeman, Surf. Sci. **324**, 47 (1995).
- [114] C. Mottet, R. Ferrando, F. Hontinfinde and A. C. Levi, Eur. Phys. J. D. **9**, 561 (1999).
- [115] J. W. Evans, D. E. Sanders, P. A. Thiel and A. E. De Pisto, Phys. Rev. B **41**, 5410 (1990).
- [116] M. Breeman, G. T. Barkema and D. O. Boerma, Surf. Sci. **307**, 526 (1994).
- [117] D. E. Sanders and A. E. De Pisto, Surf. Sci. **254**, 341 (1991).
- [118] W. F. Egelhoff, Jr and I. Jacob, Phys. Rev. Lett. **62**, 921 (1989).
- [119] C. Mottet, R. Ferrando, F. Hontinfinde and A. C. Levi, Surf. Sci. **417**, 220 (1998).
- [120] R. Ferrando and G. Tréglià, Phys. Rev. B **50**, 12104 (1994).
- [121] C. Chen and T. T. Tsong, Phys. Rev. Lett. **64**, 3147 (1990).
- [122] G. Kellogg and P. J. Feilbeman, Phys. Rev. Lett. **64**, 3143 (1990).
- [123] P. Gambardella, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique de Lausanne (2000).
- [124] P. Gambardella, M. Blanc, H. Brune, K. Kuhnke and K. Kern, Phys. Rev. B **61**, 2254 (2000).
- [125] A. B. Bortz, M. H. Kalos, J. L. Lebowitz and M. A. Zendejas, Phys. Rev. B **10**, 535 (1974).
- [126] A. B. Bortz, M. H. Kalos and J. L. Lebowitz, Journal of. Comp. Phys. **17**, 10 (1975).
- [127] M. Kortla, Comp. Phys. Comm. **97**, 82 (1996).
- [128] J. Jacobsen, B. H. Cooper and J. P. Sethna, Phys. Rev. B **58**, 15847 (1998).
- [129] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic, London (1992).
- [130] A. J. Stone, *The theory of intermolecular forces*, Intern. Series of monograph on chemistry, Oxford. Univ. Press (1996).
- [131] F. Ducastelle, Comp. Sim. Mat. Sci., 233-253 (1991).

- [132] M. C. Desjonquères and D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics*, Springer (1996).
- [133] C. Ramseyer, C. Girardet, P. Zeppenfeld, J. Goerge, M. Büchel and G. Comsa, *Surf. Sci.* **313**, 251 (1994).
- [134] D. S. Bethune, J. A. Barker and C. Rettner, *J. Chem. Phys.* **92**, 6847 (1990).
- [135] V. Pouthier, C. Ramseyer, C. Girardet, K. Kuhnke, V. Marsico, M. Blanc, R. Schuster and K. Kern, *Phys. Rev. B.* **56**, 4211 (1997).
- [136] A. Marmier, C. Ramseyer, P. N. M. Hoang, C. Girardet, J. Goerge, P. Zeppenfeld, M. Büchel, R. David and G. Comsa, *Surf. Sci.* **383**, 321 (1997).
- [137] P. Zeppenfeld, V. Diercks, R. Halmer, R. David, V. Pouthier, C. Ramseyer and C. Girardet, *Surf. Sci.* **423**, 175 (1999).
- [138] K. W. Jacobsen, J. K. Norskov and M. J. Puska, *Phys. Rev. B* **35**, 7423 (1987).
- [139] M. S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev. B* **29**, 6443 (1984).
- [140] C. Mottet, Thèse de doctorat, Université de Méditerranée, Marseille (1997).
- [141] J. Guevara, A. M. Llois and M. Weissmann, *Phys. Rev. B* **52**, 11509 (1995).
- [142] J. Friedel, *Ann. Phys. Paris* **I**, 257 (1976).
- [143] H. Brune, H. Röder, C. Boragno and K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1955 (1994).
- [144] H. Brune, *Surf. Sci. Rep.* **31**, 121 (1998).
- [145] P.J. Feibelman, *Surf. Sci.* **313**, L801 (1994).
- [146] C. Ratsch, A. P. Seitsonen, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **55**, 6750 (1997).
- [147] C. Ramseyer, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, Besançon (1992).
- [148] S. Horch, P. Zeppenfeld, R. David and G. Comsa, *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 3204 (1994).
- [149] J. Frohn, J. F. Wolf, K. Besocke and M. Teske, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 1259 (1989).
- [150] S. Briquez, C. Girardet, J. Goniakowski and C. Noguera, *J. Chem. Phys.* **105**, 678 (1996).
- [151] H. Röder, K. Bromann, H. Brune, and K. Kern, *Surf. Sci.* **376**, 13 (1997).
- [152] L'image STM que nous comparons à nos calculs est accessible à l'adresse internet suivante : [http://ipent.epfl.ch/gr\\_kern/kern.welcome.html](http://ipent.epfl.ch/gr_kern/kern.welcome.html).
- [153] K. Bromann, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique de Lausanne, 1997.
- [154] T. Michely, M. Hohage, M. Bott and G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3943 (1993).
- [155] M. Bott, M. Hohage, M. Morgenstern, T. Michely and G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1304 (1996).
- [156] M. Hohage, M. Bott, M. Morgenstern, Z. Zhang, T. Michely and G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2366 (1996).

- [157] V. Marsico, M. Blanc, K. Kuhnke and K. Kern, Phys. Rev. Lett. **78**, 94 (1997).
- [158] P. Gambardella, M. Blanc, H. Brune, K. Kuhnke and K. Kern, Phys. Rev. B **61**, 2254 (2000).
- [159] T. Vicsek, Phys. Rev. Lett. **53**, 2281 (1984).
- [160] C. D. Pownall and P. A. Mulheran, Phys. Rev. B **60**, 9037 (1999).
- [161] A. K. Myers-Beaghton and D. Vvedenski, Phys. Rev. B **42**, 5544 (1990).
- [162] V. Fuenzalida, Phys. Rev. B **44**, 10835 (1991).
- [163] J. A. Venables, Surf. Sci. **299/300**, 798 (1994).
- [164] P. M. Petroff, A. C. Gossard and W. Wiegmann, Appl. Phys. Lett. **45**, 620 (1984).
- [165] K. Kuhnke, E. Hahn, R. David, P. Zeppenfeld and K. Kern, Surf. Sci. **272**, 3378 (1979).
- [166] H. Scheif, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1995.
- [167] P. Zeppenfeld, V. Diercks, Ch. Tölkes, R. David and M. A. Krzyzowski, Appl. Surf. Sci. **130-132**, 484 (1998).
- [168] P. Zeppenfeld, J. Goerge, m. Büchel, V. Diercks, R. Halmer, R. David, G. Comsa, A. Marmier, C. Ramseyer and C. Girardet, Phys. Rev. Lett. **78**, 1504 (1997).
- [169] V. Pouthier, C. Ramseyer, C. Girardet, V. Diercks, R. Halmer and P. Zeppenfeld, Phys. Rev. B **58**, 9998 (1998) and Phys. Rev. B **60**, 8393 (1999).
- [170] K. Ploog, in *Crystal Growth, Properties and Applications*, edité par H. C. Freyhardt (Springer, Berlin, 1980), p. 73.
- [171] W. M. C. Yang, T. Tsakalos and J. E. Hilliard, J. Appl. Phys. **48**, 876 (1977).
- [172] J. E. Houston, C. H. F. Peden, D. S. Blair and D. W. Goodman, Surf. Sci. **176**, 427 (1986).
- [173] H. Brune, C. Romainczyk, H. Röder, and K. Kern, Nature **369**, 469 (1994).