



HAL
open science

Etudes numériques et expérimentales de systèmes auto-organisés à différentes échelles: exemples d'îlots YSZ nanométriques et de particules de diamant micrométriques.

François Lallet

► **To cite this version:**

François Lallet. Etudes numériques et expérimentales de systèmes auto-organisés à différentes échelles: exemples d'îlots YSZ nanométriques et de particules de diamant micrométriques.. Physique [physics]. Université de Limoges, 2008. Français. NNT : . tel-00323911

HAL Id: tel-00323911

<https://theses.hal.science/tel-00323911v1>

Submitted on 23 Sep 2008

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.

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science-Technologie-Santé

Faculté des Sciences et Techniques

Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface UMR 6638

Thèse N° [11/2008]

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Spécialité : Procédés Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue le 2 juin 2008 par

François Lallet

**‘Etudes numériques et expérimentales de systèmes auto-organisés
à différentes échelles : exemples d’îlots YSZ nanométriques et de
particules de diamant micrométriques.’**

Thèse dirigée par Nathalie Olivi-Tran

JURY :

Rapporteurs

Magali Benoit Chargée de recherche (CEMES Toulouse)

Robert Botet Directeur de recherche (LPS Orsay)

Examineurs

Pierre Abélard Professeur (SPCTS Limoges)

Laurent J. Lewis Professeur (Dép. de Physique Université de Montréal)

Invité

Alain Dauger Professeur (SPCTS Limoges)

Directrice

Nathalie Olivi-Tran Chargée de recherche (SPCTS Limoges)

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science-Technologie-Santé

Faculté des Sciences et Techniques

Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface UMR 6638

Thèse N° [11/2008]

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Spécialité : Procédés Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue le 2 juin 2008 par

François Lallet

**‘Etudes numériques et expérimentales de systèmes auto-organisés
à différentes échelles : exemples d’îlots YSZ nanométriques et de
particules de diamant micrométriques.’**

Thèse dirigée par Nathalie Olivi-Tran

JURY :

Rapporteurs

Magali Benoit Chargée de recherche (CEMES Toulouse)

Robert Botet Directeur de recherche (LPS Orsay)

Examineurs

Pierre Abélard Professeur (SPCTS Limoges)

Laurent J. Lewis Professeur (Dép. de Physique Université de Montréal)

Invité

Alain Dauger Professeur (SPCTS Limoges)

Directrice

Nathalie Olivi-Tran Chargée de recherche (SPCTS Limoges)

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES	1
REMERCIEMENTS	5
INTRODUCTION	7
I Calcul des énergies d’interfaces d’îlots YSZ auto-organisés sur un substrat $(0001)_{\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3}$ par une approche <i>ab initio</i>	13
CHAPITRE 1 : CALCUL DE L’ÉNERGIE DE L’ÉTAT FONDAMEN- TAL D’UN SOLIDE CRISTALLIN PAR UNE AP- PROCHE <i>AB INITIO</i>	15
1.1 Introduction	15
1.2 Equation de Schrödinger des états stationnaires	15
1.3 Approximation de Born-Oppenheimer	17
1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité	17
1.4.1 Notions fondamentales	17
1.4.2 Analyse du potentiel d’échange-corrélation $V_{XC}(\mathbf{r})$	19
1.4.3 Approximations physiques pour le calcul de $V_{XC}(\mathbf{r})$	20
1.4.4 Application de la DFT au cas des solides cristallins	21
1.4.5 Résolution itérative des équations de Kohn-Sham	24
1.4.6 Résumé et conclusion sur la DFT	26
1.5 Approximation des pseudopotentiels	27
1.5.1 Notions fondamentales	27
1.5.2 Description de la méthode PAW	29
1.6 Relaxation des positions ioniques	38
1.7 Conclusion	39

CHAPITRE 2 : CALCUL <i>AB INITIO</i> DES ÉNERGIES D'INTER-	
FACES DU SYSTÈME $\{\text{YSZ} (\text{0001})_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}\}$	41
2.1 Introduction	41
2.2 Détails des calculs <i>ab initio</i>	45
2.2.1 Définition des positions atomiques	46
2.2.2 Pseudopotentiels PAW	48
2.2.3 Tests de convergence de l'énergie totale	54
2.2.4 Relaxation des positions atomiques	56
2.3 Validation des pseudopotentiels PAW	57
2.4 Energies des interfaces (1), (2) et (3)	63
2.4.1 Cellules élémentaires et énergie de la surface libre $(\text{0001})_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$	65
2.4.2 Cellules élémentaires et énergies des surfaces libres $(\text{100})_{\text{YSZ}}$ et $(\text{111})_{\text{YSZ}}$ de YSZ	67
2.4.3 Supercellules modèles des interfaces (1), (2) et (3)	70
2.4.4 Méthode de calcul des énergies des interfaces (1), (2) et (3) .	72
2.5 Résultats et discussion	76
2.6 Conclusion	78

II Etude de l'auto-organisation de couches minces solides épitaxiées par une approche Monte-Carlo **81**

CHAPITRE 3 : RECHERCHE DE L'ÉTAT D'ÉQUILIBRE THER-	
MODYNAMIQUE PAR UN ALGORITHME MONTE-	
CARLO	83
3.1 Introduction	83
3.2 Algorithme de Hastings	83
3.2.1 Hypothèses fondamentales	83
3.2.2 Algorithme de Hastings	85
3.3 Application à la physique statistique	87
3.3.1 Distribution de Maxwell-Boltzmann	87

3.3.2	Algorithme de Metropolis	88
3.4	Conclusion	89

**CHAPITRE 4 : APPROCHE MONTE-CARLO DE LA MISE EN
ÎLOTS DE COUCHES MINCES SYNTHÉTISÉES
PAR VOIE SOL-GEL 91**

4.1	Introduction	91
4.2	Caractérisation de la rugosité de surface de films minces YSZ par AFM après traitement thermique	94
4.2.1	Protocole de synthèse des films minces YSZ	94
4.2.2	Mise en évidence de l'évolution de la rugosité de surface des films minces après traitement thermique par AFM	95
4.3	Description du modèle physique	98
4.4	Analyse des résultats numériques	106
4.4.1	Effet de l'état de surface du substrat sur les évolutions des orientations cristallographiques et des hauteurs des domaines	107
4.4.2	Influence des paramètres A , B et C sur les évolutions des hauteurs et des orientations cristallographiques des domaines	111
4.4.3	Comparaison directe des résultats numériques avec l'expérience : utilisation de paramètres expérimentaux	113
4.4.4	Discussion	116
4.5	Conclusion	118

**CHAPITRE 5 : APPROCHE MONTE-CARLO DE LA MISE EN
ÎLOTS DE COUCHES MINCES SYNTHÉTISÉES
PAR PVD-CVD 119**

5.1	Introduction	119
5.2	Description du modèle physique	120
5.3	Résultats et discussion	122
5.4	Conclusion	127

III Etude de l'auto-organisation de particules micrométriques par une approche de dynamique moléculaire classique 129

CHAPITRE 6 : SIMULATION DE PARTICULES CLASSIQUES EN DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE 131

6.1	Introduction	131
6.2	Principes fondamentaux	131
6.3	Algorithmes de référence	133
6.4	Conclusion	136

CHAPITRE 7 : APPLICATION DE LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE À L'ÉTUDE DE L'AUTO-ORGANISATION DE PAR- TICULES MICROMÉTRIQUES 139

7.1	Introduction	139
7.2	Résultats expérimentaux	143
7.2.1	Protocole expérimental	143
7.2.2	Analyse de la distribution des particules	145
7.3	Modèle physique	148
7.3.1	Modèles du film liquide et des substrats	148
7.3.2	Modélisation des forces	150
7.4	Résultats numériques	154
7.5	Conclusion	157

CONCLUSION 159

LISTE DES TABLEAUX 163

LISTE DES FIGURES 165

BIBLIOGRAPHIE 173

REMERCIEMENTS

Je remercie très chaleureusement ma directrice de thèse, Nathalie Olivi-Tran, qui a su me soutenir, me conseiller et élargir l’horizon de mes connaissances scientifiques au cours de ce travail de thèse.

Je remercie Laurent J. Lewis, qui m’a donné la chance de profiter de son expérience et d’un environnement de recherche fondamentale de grande qualité au cours d’un stage de 9 mois au département de physique de l’Université de Montréal.

Je remercie mes rapporteurs, Magali Benoit et Robert Botet, qui ont contribué à améliorer la qualité de ce manuscrit par leurs remarques et leurs critiques constructives.

Je suis très reconnaissant à messieurs Masayuki Nogami, Pierre Abélard et Alain Dauger qui ont été les premiers scientifiques grâce auxquels j’ai forgé mes expériences de recherche pré-doctorales au cours d’un stage de trois mois au Nagoya Institute of Technology et au cours de mon stage de maîtrise à l’Université de Limoges.

Je veux maintenant saluer tous ceux qui, de près ou de loin, d’un point de vue scientifique parfois mais surtout d’un point de vue personnel et amical, ont plus que largement contribué au succès de ce travail de recherche : ma Sissi, mes parents et mon frère ainsi que toute la famille Célérier-Lallet, la famille Lévêque, Méline Tigoulet, Sophie Douzon, Adeline Mautret, Cécile Mielzarck, Perrine Lauret, Florine Conchon, Alexy Bourinet, Arnaud Billard, Laurent Rodière, Vincent Gouaux, Waël Hamd, Olivier Preziosa, Pierre-Marie Geffroy, Romain Bachelet, André Lecomte, Michel Béland, Michel Côté, Guillaume Dumont, Simon Pesant, Ioan Gigel Bucsa, Housseem Kallel, Jean-François Saint-Pierre, Tristan Albaret et une pensée toute particulière pour Monsieur Castor.

Un grand merci à toutes et à tous.

François Lallet

INTRODUCTION

Contexte bibliographique général

Depuis le début des années 50 et les travaux historiques de Metropolis *et coll.* [1], les physiciens ont porté un intérêt croissant à la simulation numérique en physique théorique comme en physique appliquée. Le calcul numérique intensif est aujourd'hui un enjeu stratégique en terme de recherche scientifique ; on peut en juger simplement par l'investissement récent de ~ 25 millions d'euros par le CNRS pour l'achat d'un supercalculateur IBM qui place la France au troisième rang mondial en terme de ressources de calcul à usage civil. Dans son ensemble, la simulation numérique constitue aujourd'hui un complément essentiel aux techniques de recherches expérimentales dans de multiples domaines comme l'astrophysique [2], la physique des plasmas [3], la mécanique des fluides [4], la physique des nanomatériaux [5], la physique quantique [6] pour ne citer que ceux là. En pratique, les simulations requièrent à la fois la définition précise d'un système et un modèle physique correct pour que les calculs permettent d'interpréter et/ou de prédire des résultats expérimentaux. Quelque soit le système considéré et son niveau de complexité, le physicien doit toujours proposer un certain nombre d'approximations pour mener à bien les calculs en gardant à l'esprit qu'elles limiteront au final sa capacité d'interprétation.

Le thème de ce travail de thèse est l'application de méthodes de simulation numérique à l'étude de systèmes physiques auto-organisés. On qualifie d'auto-organisé¹ un système physique qui a la capacité intrinsèque d'évoluer de manière spontanée d'un état donné à un autre de telle sorte que son énergie diminue². Les procédés d'auto-organisation sont aujourd'hui universellement mis à profit par la communauté scientifique pour la synthèse de nanomatériaux [9] comme par exemple

¹On peut noter que ce terme apparu en physique a largement inspiré les domaines de la chimie et de la biologie [7] et des domaines plus éloignés comme par exemple l'éthologie [8].

²Ce processus s'accompagne généralement d'une diminution d'entropie correspondant à une augmentation de l'ordre des particules constitutives du système.

les cristaux nanométriques [10] ou les monocouches moléculaires [11] et constituent un ensemble de méthodes de choix pour concevoir un jour des matériaux à des échelles sub-nanométriques [12].

L'objectif de cette thèse est de mettre en évidence par simulation numérique les paramètres physiques responsables des phénomènes d'auto-organisation observés expérimentalement pour des systèmes physiques représentatifs des domaines de recherche actuels liés à cette thématique :

- la synthèse de réseaux de nanocristaux auto-organisés à partir de la mise en îlots de couches solides nanométriques [13–16].
- la synthèse de réseaux de colloïdes³ ou de microparticules auto-organisés à partir du démouillage et du séchage de couches liquides micrométriques [17–20].

Nous allons à présent décrire les systèmes expérimentaux de référence pour notre étude et les principaux résultats illustrant les phénomènes d'auto-organisation auxquels ils sont soumis. Nous établirons ensuite le plan général de l'exposé ainsi que la (les) méthode(s) de simulation mise(s) en oeuvre pour chaque système et leurs objectifs.

Systèmes expérimentaux de référence

Les premiers systèmes étudiés sont des couches minces d'oxyde de zirconium yttré (Y,Zr)O₂ d'épaisseur nanométrique déposées sous forme de précurseurs chimiques par voie sol-gel sur des substrats d'oxyde d'aluminium alpha $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$: {YSZ||((0001) _{$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$})}⁴ Par traitement thermique à haute température ($\sim 1500^\circ\text{C}$) on provoque le grossissement des grains par un processus de coalescence jusqu'à ce que leur taille devienne comparable à celle de l'épaisseur d'origine de la couche.

³Un colloïde est une particule solide en suspension dans un liquide dont le diamètre est compris entre 10 nm et 1 μm .

⁴Chaque couche est déposée par trempage du substrat dans un sol liquide contenant les précurseurs chimiques des phases à synthétiser. [21] (YSZ pour 'yttria stabilized zirconia'). La couche qui se forme est un gel amorphe qui sèche rapidement à sa sortie du sol; l'épaisseur moyenne de ce type de couche est comprise entre 5 et 10 nm après séchage. La notation entre crochets caractérise un système {couche||substrat}.

Leur croissance est alors influencée par l'interface qu'ils développent avec le substrat. Cette croissance dite anormale conduit à la rupture de la couche en un ensemble de cristaux discrets - ou îlots - à la surface du substrat. Ces îlots sont caractérisés par leur taille, leur forme et leur orientation cristallographique selon la normale au plan de l'interface et dans le plan de l'interface.⁵ Dans cette étude nous avons focalisé notre attention sur une partie des récents travaux expérimentaux présentés dans la thèse de Romain Bachelet [22] concernant des couches de zirconium yttrifié à 10 % molaire en oxyde d'yttrium. Ces couches ont été caractérisées par microscopie à force atomique '*Atomic Force Microscope*' (AFM) pour illustrer la taille et la forme des îlots et par diffraction des rayons X et cartographie du réseau réciproque '*X Ray Diffraction-Reciprocal Space Mapping*' (XRD-RSM) pour déterminer les relations d'épitaxie par Bachelet *et coll.* [22–24]. En résumé, ces travaux démontrent que pour un substrat sans défauts de surface, les îlots sont plats ('îlots 2D') tandis que pour un substrat présentant une rugosité de surface, les îlots plats côtoient des îlots bombés ('îlots 3D') localisés sur les défauts. Chaque morphologie est associée à des relations d'épitaxie spécifiques entre les îlots et le substrat.

Suite à cette étude nous avons poursuivi une recherche bibliographique concernant les phénomènes de mise en îlots mais pour des procédés de synthèse de couches minces épitaxiées de type dépôts physiques ou chimiques en phase vapeur ; PVD-CVD pour '*physical vapor deposition*'-'*chemical vapor deposition*'.⁶ Nous avons obtenu un grand nombre d'informations expérimentales et théoriques sur ces procédés à travers les études concernant le système modèle germanium-silicium {Ge||Si}. De façon très générale on peut démontrer que l'évolution morphologique de la couche peut obéir à trois mécanismes bien distincts. On observe soit une couche continue qui correspond à un dépôt de type Frank-van der Merwe (F-M), soit des îlots sur une couche continue (souvent désignée par couche de mouillage) c'est à dire un

⁵Ces paramètres cristallographiques sont désignés par relations d'épitaxies.

⁶Ces procédés sont particulièrement adaptés pour synthétiser des couches minces métalliques et semi-conductrices.

dépôt de type Stranski-Krastanov (S-K), soit des îlots directement sur la surface du substrat donc un dépôt de type Volmer-Weber (V-W) [25–32] ; cette classification phénoménologique fut proposée pour la première fois par Bauer en 1958 [33]. On peut remarquer que ces procédés impliquent un dépôt progressif de matière et que la formation des îlots peut se produire au cours de la création de la couche contrairement aux procédés sol-gel pour lesquels la formation des îlots est induite par un (des) traitement(s) thermique(s) postérieurs au dépôt de la couche sur le substrat.

Les derniers systèmes étudiés sont des couches liquides contenant des particules de diamant d’un diamètre moyen proche du micron reposant sur un substrat de verre de silice plat ou régulièrement rayé ; l’ensemble est en position horizontale. Le système expérimental a été intégralement réalisé par nos soins et caractérisé par microscopie optique. Après séchage de la couche liquide, nous avons observé que les particules tendent à s’agglomérer de façon homogène sur toute la surface d’un substrat plan tandis que dans le cas d’un substrat rayé une agglomération préférentielle apparaît sur les rayures.

Plan général de l’étude

Le manuscrit est scindé en trois parties distinctes correspondant chacune à une échelle de taille et à une méthode de simulation. Nous proposons au début de chaque partie un chapitre exposant les fondements théoriques de la méthode de simulation mise en oeuvre suivi d’un chapitre d’application présentant le contexte bibliographique précis de l’étude, un modèle physique adapté au système considéré et une discussion des résultats numériques à la lumière des résultats expérimentaux.

Démarche de simulation et objectifs des calculs

Dans la première partie, nous présentons une simulation de type *ab initio* en mécanique quantique à l’échelle atomique pour calculer l’énergie des interfaces

du système expérimental $\{\text{YSZ}||(\text{0001})_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}\}$ caractérisées par Bachelet *et coll.* [22–24]. On modélise chaque interface par des groupements atomiques périodiques dans les trois directions de l’espace ; chaque espèce atomique est introduite dans une structure sous forme d’un pseudopotentiel qui agit sur le cortège électronique. Cette approche met en jeu des systèmes modèles de plusieurs centaines d’atomes pour des dimensions caractéristiques de l’ordre de quelques nanomètres.

• **Cette étude énergétique permet de mettre en évidence un mécanisme de croissance compétitive entre les îlots plats (2D) et les îlots bombés (3D) sur un substrat plan pour le système $\{\text{YSZ}||(\text{0001})_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}\}$ [34].**

Dans la deuxième partie, nous présentons successivement deux modèles physiques à l’échelle nanométrique pour simuler la mise en îlots de couches minces épitaxiées synthétisées respectivement par voie sol-gel et PVD-CVD pour lesquels nous appliquons une approche de simulation de type Monte-Carlo. Les systèmes physiques de référence sont respectivement $\{\text{YSZ}||(\text{0001})_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}\}$ et $\{\text{Ge}||\text{Si}\}$.

• **Nous proposons d’une part une interprétation générale des résultats expérimentaux concernant le système $\{\text{YSZ}||(\text{0001})_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}\}$, en particulier les paramètres physiques responsables de la mise en îlots, de la transition {îlots 2D \rightarrow îlots 3D} et le lien entre les relations d’épitaxie et la morphologie des îlots en couplant les résultats des simulations *ab initio* et Monte-Carlo [34, 35].**

• **Nous illustrons d’autre part les paramètres responsables des différents mécanismes de mise en îlots de couches minces synthétisées par des procédés de type PVD-CVD pour démontrer une loi de comportement fondamentalement opposée entre ces procédés et le procédé sol-gel vis à vis de l’épaisseur de la couche [36, 37].**

Dans la troisième partie, nous introduisons un modèle physique à l’échelle microscopique pour simuler par un algorithme de dynamique moléculaire la répartition après séchage de particules immergées dans un film liquide horizontal en évaporation sur un substrat plan ou sur un substrat indenté.

• **Nous déterminons les forces responsables du confinement observé sur**

certaines parties d'un substrat indenté (rayé) vis à vis de la répartition beaucoup plus homogène mise en évidence sur un substrat plan [38].

Première partie

Calcul des énergies d'interfaces
d'îlots YSZ auto-organisés sur un
substrat $(0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ par une
approche *ab initio*

CHAPITRE 1

CALCUL DE L'ÉNERGIE DE L'ÉTAT FONDAMENTAL D'UN SOLIDE CRISTALLIN PAR UNE APPROCHE *AB INITIO*

1.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT pour '*Density Functional Theory*', fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [39], Kohn et Sham [40]. La contribution de Walter Kohn par la théorie de la fonctionnelle de la densité à la compréhension des propriétés électroniques, en particulier en physique de la matière condensée, a été récompensée par le prix Nobel de chimie en 1998. Cette théorie permet en effet une application efficace des principes de base de la mécanique quantique¹ dans des codes de calculs numériques dits *ab initio* pour déterminer les propriétés électroniques de groupements atomiques. La structure électronique est fondamentale car elle détermine directement ou indirectement l'ensemble des propriétés d'un groupement d'atomes, en particulier l'énergie de son état fondamental.

Le but de ce chapitre est d'introduire le plus simplement possible une méthode de calcul de l'énergie de l'état fondamental d'un solide cristallin par application de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

1.2 Equation de Schrödinger des états stationnaires

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires :

$$H\Psi(\{\mathbf{r}_j\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_j\}, \{\mathbf{R}_I\}) \quad (1.1)$$

¹ '*first principles*' dans la littérature internationale.

avec H l'opérateur hamiltonien, $\Psi(\{\mathbf{r}_j\}, \{\mathbf{R}_I\})$ une fonction d'onde multiparticules décrivant l'état du système (\mathbf{r}_j le vecteur position de l'électron j et \mathbf{R}_I celui de l'ion I) et E son énergie totale. Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$H = T_e(\mathbf{r}) + T_{ions}(\mathbf{R}) + V_{int}(\mathbf{r}) + V_{ions}(\mathbf{R}) + V_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.2)$$

avec T_e et T_{ions} les opérateurs énergie cinétique des électrons et des ions, V_{int} et V_{ions} les potentiels d'interaction entre électrons et entre ions, V_{ext} le potentiel externe subi par les électrons qui contient les champs externes imposés par les ions². Ces quantités peuvent s'écrire :

$$T_e(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_j \nabla_{\mathbf{r}_j}^2 \quad \text{et} \quad T_{ions}(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 \quad (1.3)$$

$$V_{int}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} \quad \text{et} \quad V_{ions}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (1.4)$$

$$V_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{j,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_I|} \quad (1.5)$$

avec $\hbar = h/2\pi$ et h la constante de Planck, m_e la masse de l'électron, M_I la masse de l'ion I et Z_I sa charge.

Sous cette forme, le calcul de l'énergie de l'état fondamental du système, c'est à dire le minimum global de E est irréalisable pour la plupart des systèmes. En effet, hormis pour des atomes isolés, les calculs numériques sont souvent incommensurables à cause du trop grand nombre de particules à prendre en compte et de la complexité des interactions qui en résultent. C'est le cas en particulier des effets d'échange et de corrélation électroniques, implicitement contenus dans $V_{int}(\mathbf{r})$, qui agissent à courte distance au sein du cortège d'électrons.

Dans les prochaines sections, nous allons présenter différentes approximations permettant de s'affranchir de cette difficulté.

²D'autres potentiels externes peuvent agir comme des champs électriques et/ou magnétiques indépendants des ions.

1.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation consiste à décrire un système d'ions et d'électrons uniquement du point de vue de son cortège électronique ou gaz électronique (chaque particule de gaz électronique est contenue dans le volume infinitésimal $d\mathbf{r} = dx dy dz$ à l'extrémité du vecteur \mathbf{r}). Cette simplification revient à découpler le mouvement des ions de celui des électrons; on s'intéresse à un gaz électronique, à priori inhomogène, de densité $n(\mathbf{r})$ pour un ensemble de positions ioniques $\{\mathbf{R}_I\}$ fixé. La fonction d'onde multiparticules s'écrit donc $\Psi(\{\mathbf{r}_j\})$ et l'hamiltonien devient :

$$H = T_e(\mathbf{r}) + V_{int}(\mathbf{r}) + V_{ions}(\mathbf{R}) + V_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.6)$$

L'opérateur $T_{ions}(\mathbf{R})$ étant négligé puisque les ions sont fixes.

L'approximation de Born-Oppenheimer permet la recherche de l'état fondamental du système en deux étapes :

- Calcul de l'énergie de l'état fondamental du cortège électronique pour un ensemble de positions ioniques fixé; l'hamiltonien est réduit à $T_e(\mathbf{r})$, $V_{int}(\mathbf{r})$ et $V_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$.
- Modification des positions ioniques vers une diminution des forces résultantes.

Cette méthode de calcul est réitérée jusqu'à ce que l'ensemble des forces subies par les ions soit suffisamment faible (le critère choisi dépend bien entendu du problème considéré).

Nous allons à présent introduire la théorie de la fonctionnelle de la densité et son application au cas des solides cristallins pour la relaxation des degrés de liberté électroniques.

1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

1.4.1 Notions fondamentales

Bien que les degrés de liberté des ions et des électrons soient à présent découplés par l'approximation de Born-Oppenheimer, la fonction d'onde $\Psi(\{\mathbf{r}_j\})$ dépend en-

core de la position de chaque électron dans le système ce qui ne permet pas une résolution numérique simple du problème.

Une méthode astucieuse fut proposée au milieu des années soixante par Kohn et Sham [40] suite aux travaux de Hohenberg et Kohn [39].

Théorèmes de Hohenberg et Kohn [39] :

- *Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ est déterminé de façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique à l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$.*
- *L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E[n]$, et l'énergie de l'état fondamental est égale au minimum global de cette fonctionnelle pour lequel $n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r})$.*

Méthode de Kohn et Sham [40] :

L'approche proposée par Kohn et Sham en 1965 suite aux travaux de Hohenberg et Kohn peut être résumée par l'idée suivante :

- *Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'ondes monoparticules, $\phi_j(\mathbf{r})$, telles que le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie $E[n]$ que le gaz électronique réel.*

Cette idée constitue la base des calculs *ab initio* par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Pour un gaz de N électrons, représenté par N particules fictives, Les fonctions d'ondes $\phi_j(\mathbf{r})$ sont solutions des équations de Kohn-Sham [42] :

$$\forall j \in \llbracket 1; N \rrbracket \left[T'_e(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \phi_j(\mathbf{r}) \quad (1.7)$$

avec $T'_e(\mathbf{r})$ l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ϵ_j l'énergie de l'état $\phi_j(\mathbf{r})$. Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$,

somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (1.8)$$

avec $V_H(\mathbf{r})$ le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombien classique entre les particules de gaz électronique et $V_{XC}(\mathbf{r})$ le potentiel d'échange-corrélation³.

Ces deux termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique [41, 42] :

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (1.9)$$

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (1.10)$$

A ce stade, la résolution des équations de Kohn-Sham est impossible puisque le potentiel $V_{XC}(\mathbf{r})$ ne présente pas de formulation explicite.

Dans les deux prochaines sections, nous allons préciser le sens physique de ce potentiel et présenter deux méthodes approximatives de calcul de cette grandeur.

1.4.2 Analyse du potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(\mathbf{r})$

Ce potentiel est la clé de voûte de la théorie de la fonctionnelle de la densité puisqu'il permet de compenser la perte d'information sur les propriétés d'échange et de corrélation du gaz électronique induite par le passage d'une fonction d'onde réelle multiparticules à des fonctions d'onde fictives monoparticules sans interactions par la méthode de Kohn-Sham.

Dans un gaz électronique réel, les électrons présentant des spins parallèles subissent une répulsion liée au principe d'exclusion de Pauli. La réduction d'énergie du

³Le potentiel $V_{ions}(\mathbf{R})$, qui traduit l'interaction coulombienne classique entre les ions, doit être pris en compte pour calculer l'énergie totale du système mais il ne contribue pas aux termes concernant le gaz d'électrons une fois l'ensemble des positions ioniques $\{\mathbf{R}_I\}$ fixées ; il est donc omis dans la suite de l'exposé.

gaz électronique réel vis à vis d'un gaz électronique qui ne présenterait que des interactions coulombiennes est appelée *énergie d'échange*.

L'énergie du système peut encore être modifiée en augmentant la distance de séparation des électrons présentant des spins antiparallèles. Cependant, la diminution des interactions coulombiennes s'accompagne d'une augmentation de l'énergie cinétique du gaz électronique. La différence d'énergie entre cet ensemble de particules réelles et le gaz de particules diminué seulement de l'énergie d'échange (gaz de Hartree-Fock) est appelée *énergie de corrélation*.

A partir des équations (1.6), (1.7) et (1.8) on peut exprimer simplement $V_{XC}(\mathbf{r})$:

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = [T_e(\mathbf{r}) - T_e'(\mathbf{r})] + [V_{int}(\mathbf{r}) - V_H(\mathbf{r})] \quad (1.11)$$

$V_{XC}(\mathbf{r})$ est donc la différence d'énergie cinétique et d'énergie interne entre le gaz électronique réel et le gaz fictif pour lequel les interactions entre électrons sont limitées au terme classique de Hartree. Les interactions coulombiennes étant à longue portée, $V_{XC}(\mathbf{r})$ est une grandeur physique locale.

L'efficacité de l'approche de Kohn-Sham dépend entièrement de la capacité du physicien à calculer aussi précisément que possible $V_{XC}(\mathbf{r})$ dont l'expression analytique est inconnue dans le cas général.

1.4.3 Approximations physiques pour le calcul de $V_{XC}(\mathbf{r})$

La formulation approchée la plus simple du potentiel $V_{XC}(\mathbf{r})$ est obtenue dans le cadre de l'approximation de la densité électronique locale, LDA pour '*Local Density Approximation*', initialement proposée par Kohn et Sham [40].

En supposant que l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz réel (à priori inhomogène), $\epsilon_{XC}([n], \mathbf{r})$, soit égale à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz homogène de même densité $n(\mathbf{r})$, $\epsilon_{XC}^{hom}([n], \mathbf{r})$, alors l'énergie totale d'échange-corrélation du gaz réel peut s'écrire [41, 42] :

$$E_{XC}[n] = \int \epsilon_{XC}([n], \mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.12)$$

En combinant les équations (1.10) et (1.12), l'expression du potentiel $V_{XC}(\mathbf{r})$ dans le cadre de la LDA est [41, 42] :

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \epsilon_{XC}([n], \mathbf{r}) + n(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{XC}([n], \mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (1.13)$$

L'approximation LDA sous entend que les fluctuations spatiales de la densité électronique dans le gaz réel ne soient pas trop rapides. Pour tenir compte des variations de $n(\mathbf{r})$ au delà du premier ordre proposé par la LDA, on peut calculer $V_{XC}(\mathbf{r})$ dans l'approximation de gradient généralisé GGA pour '*Generalized Gradient Approximation*', qui tient compte du gradient de la densité électronique pour étendre le terme purement local pris en compte par la LDA. Cette approche permet à priori d'obtenir des résultats physiquement plus satisfaisants.

Dans nos calculs, nous avons utilisé la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew-Wang (PW92) [43] pour l'approximation LDA et celle introduite par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [44] dans le cas de l'approximation GGA.

Ainsi, lorsqu'une formulation explicite de $V_{XC}(\mathbf{r})$ est obtenue, il est possible de résoudre les équations de Kohn-Sham pour obtenir l'énergie de l'état fondamental E .

Nous introduisons maintenant la formulation particulière des équations de Kohn-Sham et la représentation de l'ensemble des états fictifs $\{\phi_j(\mathbf{r})\}$ sur des bases d'ondes planes dans le cas des solides cristallins.

1.4.4 Application de la DFT au cas des solides cristallins

Dans toute notre étude, nous avons calculé l'énergie de l'état fondamental de phases condensées cristallines, c'est à dire périodiques dans l'espace. Nous allons introduire dans ce paragraphe une formulation particulière des équations de Kohn-Sham en représentant l'ensemble des fonctions d'onde fictives $\{\phi_j(\mathbf{r})\}$ sur des bases d'ondes planes.

Dans un modèle de cristal parfait, une maille primitive est reproduite indéfiniment dans les trois directions de l'espace pour générer la structure cristalline. Cette

maille contient un noeud de réseau (réseau de Bravais) auquel est associé un motif moléculaire.

Qualitativement on peut voir que la forme des fonctions d'ondes $\phi_j(\mathbf{r})$ dépend de la nature périodique des positions ioniques dans le réseau. Le potentiel externe est nécessairement périodique car lié à la position des ions. Donc pour un déplacement d'un vecteur de translation du réseau \mathbf{R} :

$$V_{ext}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V_{ext}(\mathbf{r}) \quad (1.14)$$

$$V_{eff}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V_{eff}(\mathbf{r}) \quad (1.15)$$

Les équations de Kohn-Sham étant vérifiées dans tout l'espace, une fonction d'onde $\phi_j(\mathbf{r})$ doit dépendre de cette périodicité.

La formulation rigoureuse de cette idée est le théorème de Bloch [45]. Lorsque le potentiel possède la périodicité de translation du réseau cristallin, alors la fonction d'onde est de la forme :

$$\phi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.16)$$

$$u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.17)$$

Cette formulation est intéressante puisqu'elle exprime chaque fonction d'onde comme le produit d'une onde plane $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ par une fonction $u_{j,\mathbf{k}}$ ayant la périodicité du réseau cristallin pour chaque vecteur d'onde \mathbf{k} appartenant à l'espace réciproque. Chaque fonction $u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ peut s'écrire de manière explicite sous forme d'une série de Fourier :

$$u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G} \in [-\infty, +\infty]} c_{j,\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.18)$$

avec \mathbf{G} un vecteur de translation du réseau réciproque tel que $\mathbf{G}\cdot\mathbf{R} = 2\pi p$ avec p entier ; on vérifie alors immédiatement que $u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

En combinant les équations (1.16) et (1.18) on exprime chaque fonction d'onde

$\phi_j(\mathbf{r})$ comme une série de Fourier :

$$\phi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G} \in [-\infty, +\infty]} c_{j,\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (1.19)$$

ce qui signifie que chaque fonction d'onde $\phi_j(\mathbf{r})$ s'exprime comme une somme infinie d'ondes planes sur un ensemble infini de vecteurs \mathbf{k} dans l'espace réciproque. En pratique il est nécessaire de choisir un ensemble discret de vecteurs \mathbf{k} pertinents pour représenter correctement les états fictifs dans l'espace réciproque. Dans l'ensemble de ce travail nous avons choisi l'approche de Monkhorst-Pack qui produit un ensemble discret et régulier de vecteurs \mathbf{k} spéciaux dans la première zone de Brillouin⁴, $\{\mathbf{k}\}_{MP}$ [46], pour résoudre ce problème. L'ensemble des vecteurs $\{\mathbf{k}\}_{MP}$ constitue un maillage plus ou moins dense de la zone de Brillouin. En pratique la densité du maillage doit être optimisée à l'aide de tests de convergence sur l'énergie totale de la structure cristalline pour que l'erreur introduite par cet ensemble discret de valeurs soit négligeable sur le calcul de l'énergie totale. Notons que plus la taille de la maille cristalline est importante et plus la zone de Brillouin est petite donc moins le nombre de vecteurs \mathbf{k} à prendre en compte est élevé ; en particulier pour des groupements atomiques de très grande dimension (ce qui correspond en pratique à plus de 100 atomes en *ab initio*) on peut le plus souvent se contenter du vecteur nul c'est à dire le point Γ origine de l'espace réciproque.

Bien que l'ensemble des vecteurs \mathbf{k} soit maintenant discret et fini, le calcul numérique des $\phi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est irréalisable puisque l'équation (1.19) implique que la base d'ondes planes soit infinie pour chaque vecteur \mathbf{k} . D'un point de vue physique les coefficients $c_{j,\mathbf{k},\mathbf{G}}$ prennent des valeurs négligeables lorsque $|\mathbf{G}| \rightarrow \infty$. Il est donc possible de borner l'ensemble des vecteurs de translation du réseau réciproque en considérant que les valeurs des $c_{j,\mathbf{k},\mathbf{G}}$ sont nulles lorsque $|\mathbf{G}| > |\mathbf{G}_c|$ avec $|\mathbf{G}_c|$ le module de coupure. On associe à cette valeur une énergie cinétique de coupure E_c

⁴La première zone de Brillouin est l'équivalent dans l'espace réciproque de la maille primitive dans l'espace réel.

définie par :

$$E_c = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k} + \mathbf{G}_c|^2}{2m_e}, \quad (1.20)$$

ce qui revient à dire que les fonctions d'onde ayant de faibles énergies cinétiques sont plus importantes que celles présentant des énergies cinétiques élevées. De la même façon que pour la densité du maillage de la zone de Brillouin, l'énergie cinétique de coupure doit être optimisée de telle sorte que la restriction du nombre d'ondes planes dans les bases nécessaires à la représentation des états fictifs ne constitue pas une erreur importante sur l'évaluation de l'énergie totale.

Cette simplification impose une limite à la taille de la base d'ondes planes à prendre en compte pour chaque $\phi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ en chaque vecteur \mathbf{k} :

$$\forall j \in \llbracket 1; N \rrbracket, \forall \mathbf{k} \in \{\mathbf{k}\}_{MP} \phi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{|\mathbf{G}'| < |\mathbf{G}_c|} c_{j,\mathbf{k},\mathbf{G}'} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} \quad (1.21)$$

En substituant les équations (1.21) dans les équations (1.7) puis en intégrant sur l'espace réel pour chaque particule fictive j en chaque vecteur \mathbf{k} , les équations de Kohn-Sham s'écrivent [41] :

$$\forall \mathbf{G} \sum_{|\mathbf{G}'| < |\mathbf{G}_c|} \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + Veff(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{j,\mathbf{k},\mathbf{G}'} = \epsilon_{j,\mathbf{k}} c_{j,\mathbf{k},\mathbf{G}} \quad (1.22)$$

avec δ le symbole de Kronecker.

Dans ce paragraphe nous avons rappelé que pour un solide cristallin chaque fonction d'onde fictive $\phi_j(\mathbf{r})$ est représentée en chaque vecteur $\mathbf{k} \in \{\mathbf{k}\}_{MP}$ dans la zone de Brillouin par une série de Fourier.

Dans la section suivante nous décrivons la méthode de résolution itérative des équations de Kohn-Sham.

1.4.5 Résolution itérative des équations de Kohn-Sham

La recherche du minimum global de $E[n]$ consiste à chercher les N plus petites valeurs propres ϵ_j des équations (1.7).

Les équations de Kohn-Sham sont résolubles de manière itérative [41, 42]. On impose une densité électronique d'entrée au pas numéro i , $n_i^{entrée}(\mathbf{r})$ dont on déduit un potentiel effectif d'entrée $V_{eff}^{entrée}(\mathbf{r})$. La résolution des équations de Kohn-Sham produit un ensemble de N énergies associées à N fonctions d'ondes fictives. Dans le cas particulier d'un solide cristallin, les équations de Kohn-Sham peuvent être résolues pour chaque particule fictive j en chaque point $\mathbf{k} \in \{\mathbf{k}\}_{MP}$ par une opération de diagonalisation⁵; les $\epsilon_{j,\mathbf{k}}$ étant les valeurs propres et les $c_{j,\mathbf{k},\mathbf{G}}$ les composantes des vecteurs propres associés. On déduit de ce calcul une densité électronique de sortie au pas i :

$$n_i^{sortie}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \in \{\mathbf{k}\}_{MP}} \left[\sum_j |\phi_{j,\mathbf{k},i}(\mathbf{r})|^2 \right], \quad (1.23)$$

ce qui permet de calculer un potentiel effectif de sortie $V_i^{sortie}(\mathbf{r})$ donc l'hamiltonien de Kohn-Sham (terme entre crochets dans les équations (1.7)). On construit ensuite une densité électronique d'entrée pour le pas de calcul $i + 1$: $n_{i+1}^{entrée}(\mathbf{r})$. Dans le cas le plus général c'est une fonction des densités d'entrée et de sortie au pas i : $n_{i+1}^{entrée}(\mathbf{r}) = f(n_i^{entrée}(\mathbf{r}), n_i^{sortie}(\mathbf{r}))$. Plusieurs formes explicites de f pour la résolution d'équations de façon auto-cohérente existent dans la bibliographie ; nous précisons ici la plus simple⁶ qui consiste à écrire $n_{i+1}^{entrée}(\mathbf{r})$ comme une combinaison linéaire de $n_i^{entrée}(\mathbf{r})$ et $n_i^{sortie}(\mathbf{r})$ [52] :

$$n_{i+1}^{entrée}(\mathbf{r}) = \alpha n_i^{entrée}(\mathbf{r}) + (1 - \alpha) n_i^{sortie}(\mathbf{r}) \quad (1.24)$$

⁵Cette technique de résolution est simple à implémenter dans un code de calcul mais ce n'est pas la plus efficace. En effet, il peut être plus intéressant de relaxer les degrés de liberté électroniques globalement de telle sorte que pour un ensemble d'états fictifs donnés $\{\phi_j\}$ on soit capable de déterminer itérativement l'ensemble des états propres de l'état fondamental tels que $E = E(\{\phi_j\}) = E[n_0]$. Il y a deux méthodes possibles pour déterminer le minimum global de E [41] :

- une approche indirecte dérivée de l'approche type dynamique moléculaire *ab initio* de Car-Parinello [47].
- une approche directe dérivée de la méthode très générale des gradients conjugués à travers la démarche de Teter *et coll.* [48].

⁶Il existe en effet au moins deux autres approches : l'algorithme d'Anderson [49] et un algorithme basé sur les gradients conjugués développé par Annett [50] et Gonze [51].

avec α un paramètre constant à chaque itération.

Les itérations aboutissent lorsque les densités électroniques d'entrée et de sortie sont assez proches l'une de l'autre ce qui correspond à un ensemble d'états propres $\{\phi_j\}$. La densité électronique $n(\mathbf{r})$ est celle de l'état fondamental, n_0 et $E(\{\phi_j\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E[n_0]$.

1.4.6 Résumé et conclusion sur la DFT

L'approche DFT développée par Hohenberg et Kohn permet, par l'intermédiaire de la méthode de Kohn-Sham, de transformer un gaz électronique réel en interaction en un gaz électronique fictif sans interaction. La justification physique de cette démarche réside dans l'introduction d'un potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(\mathbf{r})$ subi par le gaz électronique fictif qui permet de compenser les effets purement quantiques d'échange et de corrélation qui ne sont pas pris en compte par les fonctions d'onde monoélectroniques $\phi_j(\mathbf{r})$ contrairement à la fonction d'onde multiélectroniques $\Psi(\{\mathbf{r}_j\})$.

La résolution itérative des équations de Kohn-Sham permet de calculer la densité électronique du gaz fictif qui doit être égale, dans l'état fondamental, à la densité électronique du gaz réel $n_0(\mathbf{r})$. D'après le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn, les propriétés physiques du gaz réel à l'état fondamental, en particulier $E[n_0]$, sont alors parfaitement connues.

Il faut cependant toujours garder à l'esprit que les résultats obtenus par cette méthode sont en toute rigueur approchés puisqu'il n'existe à l'heure actuelle aucun moyen de déterminer $V_{XC}(\mathbf{r})$ de façon exacte.

La DFT peut être appliquée à priori à n'importe quel atome ou groupement d'atomes, en particulier les réseaux cristallins. En principe la méthode de Kohn-Sham permet de calculer l'énergie de l'état fondamental du cortège électronique associé à un ou plusieurs atomes en tenant compte de l'ensemble des électrons du système; ce type de calcul est dit 'tout électrons'. En pratique, on cherche souvent à limiter le nombre de fonctions d'onde $\phi_j(\mathbf{r})$ (donc d'électrons) à prendre en compte pour diminuer les temps de calcul tout en gardant une description physique

acceptable du gaz électronique.

Dans la suite de cette exposé nous allons introduire la notion de pseudopotentiel qui permet d'une part de limiter le nombre d'électrons de chaque type d'atome qui seront pris en compte explicitement pour construire le gaz des particules fictives et d'autre part de réduire la taille des bases d'ondes planes nécessaires à la représentation de ces états fictifs.

1.5 Approximation des pseudopotentiels

1.5.1 Notions fondamentales

Cette simplification consiste à modifier la forme du potentiel ionique $V_{ext}(\mathbf{r})$ pour chaque espèce atomique au voisinage du noyau afin d'éliminer les oscillations des fonctions d'onde des électrons de valence dans la région du coeur [41, 42]. En

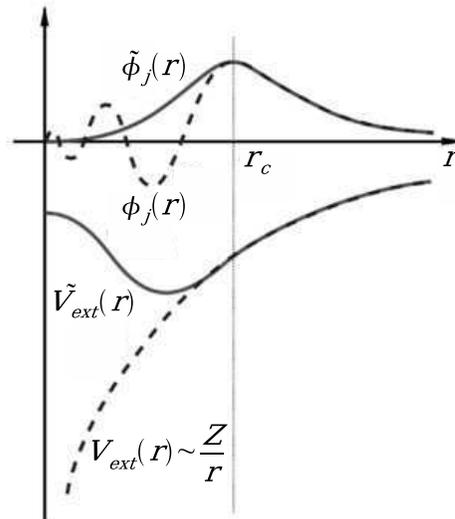


FIG. 1.1 – Illustration schématique de la forme générale prise par $V_{ext}(\mathbf{r})$, $\tilde{V}_{ext}(\mathbf{r})$, $\phi_j(\mathbf{r})$ et $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$, d'après Payne *et coll.* [41].

général on ne traite explicitement que les fonctions d'onde de valence tandis que les états de coeur peuvent être décrits au premier ordre comme des charges fixes (*'frozen core approximation'*) participant à un écrantage du noyau. Cette approche est

justifiée par l'idée que seuls les états de valence participent activement aux liaisons atomiques et donc à la plupart des propriétés physiques, tandis que les électrons de coeur ne subissent que peu de perturbations vis à vis de leurs états dans l'atome isolé. On remplace donc le potentiel coulombien $V_{ext}(\mathbf{r})$ et les électrons de coeur par un pseudopotentiel $\tilde{V}_{ext}(\mathbf{r})$ plus 'mou' agissant sur des pseudo-états fictifs de valence $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$ plutôt que sur les états fictifs $\phi_j(\mathbf{r})$. Comme le montre schématiquement la figure 1.1, un pseudo-état fictif $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$ lié au pseudopotentiel $\tilde{V}_{ext}(\mathbf{r})$ ne présente pas d'oscillations vis à vis de son état fictif de référence $\phi_j(\mathbf{r})$; par conséquent, le nombre d'ondes planes nécessaires à sa représentation sera plus faible que celui requis pour la représentation de $\phi_j(\mathbf{r})$. Le pseudopotentiel est construit tel que, au delà du rayon de coupure r_c définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de coeur :

$$|\mathbf{r}| > r_c \Rightarrow \begin{cases} \tilde{V}_{ext}(\mathbf{r}) & = & V_{ext}(\mathbf{r}) \\ \tilde{\phi}_j(\mathbf{r}) & = & \phi_j(\mathbf{r}) \end{cases} \quad (1.25)$$

Dans les schémas 'classiques' de synthèse de pseudopotentiels, comme par exemple la méthode de Troullier et Martins [53], les auteurs imposent la contrainte de conservation de la norme '*norm-conserving pseudopotentials*' introduite par Hamann *et coll.* [54] et Kerker [55], ce qui revient à dire que les densités électroniques déterminées par les normes (amplitudes au carré de chaque fonction d'onde) des états $\phi_j(\mathbf{r})$ et des pseudo-états de valence $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$ sont identiques. L'objectif est de synthétiser des pseudo-états de valence qui reproduisent correctement les effets électroniques d'échange et de corrélation (intimement liés à la densité électronique) au-delà de r_c . En pratique, il est suffisant de s'assurer que les densités électroniques prédites par les états et les pseudo-états de valence sont identiques dans la région du coeur pour que cette propriété soit vérifiée dans tout l'espace.

L'utilisation de pseudopotentiels permet donc de limiter le nombre d'électrons dans le système en supprimant le traitement d'équivalents fictifs pour les états de coeur et de diminuer l'énergie cinétique de coupure en limitant la taille de la base

d'onde plane nécessaire à la représentation des pseudo-états $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$.

La construction d'un pseudopotentiel physiquement correct dépend au premier ordre du compromis entre la valeur de r_c et la valeur de l'énergie cinétique de coupure E_c . En effet, plus r_c est faible et plus le pseudopotentiel est proche de la réalité physique (pseudopotentiel 'dur') mais plus la base d'ondes planes est étendue donc l'énergie cinétique de coupure élevée. Inversement, plus r_c sera grand et plus E_c sera faible (pseudopotentiel 'mou') mais la capacité physique du pseudopotentiel à simuler l'espèce atomique dans un environnement chimique donné⁷ sera d'autant plus médiocre.

En pratique, la synthèse d'un pseudopotentiel avec conservation de la norme présentant une faible énergie cinétique de coupure n'est pas toujours possible, en particulier pour des éléments comme les atomes de la première ligne du tableau périodique et les éléments présentant des électrons d ou f . Les métaux de transition, les alcalins et les alcalino-terreux, pour lesquels le traitement explicite des états intermédiaires '*semicore states*' comme états de valence est en général indispensable, conduisent à des pseudopotentiels très 'durs' qui présentent une faible transférabilité. La solution à ce problème a été proposée par Vanderbilt [56] grâce aux pseudopotentiels dits 'ultramous' ('*ultrasoft*'), pour lesquels la contrainte de conservation de la norme est supprimée, puis généralisée par Blöchl [57] par l'approche des ondes augmentées de projecteurs, PAW pour '*Projector Augmented Waves*' que nous décrivons dans la section suivante.

1.5.2 Description de la méthode PAW

La méthode PAW est un bon compromis puisqu'elle permet la synthèse de pseudo-états de valence pour n'importe quel atome de la classification périodique en utilisant des énergies cinétiques de coupure très faibles ; typiquement de l'ordre

⁷Cette propriété est généralement désignée par la 'transférabilité' qui qualifie la capacité physique du pseudopotentiel d'être transféré avec succès dans n'importe quel type d'environnement chimique.

de 15 à 20 hartree (noté Ha⁸) tandis que des pseudopotentiels plus ‘classiques’ comme ceux proposés par Troullier et Martins [53] ne permettent pas de descendre en dessous de 35-40 Ha. La particularité de cette technique est qu’elle permet d’étendre la notion de valence au delà du sens chimique habituel pour inclure dans l’ensemble des pseudo-états de valence des états intermédiaires ‘*semicore states*’ pour optimiser la transférabilité du pseudopotentiel, en particulier pour les atomes des métaux de transition⁹.

L’objectif de la méthode PAW est de déterminer un ensemble de fonctions de base et de projecteurs pour relier la fonction d’onde de valence $|\Psi\rangle$ d’un groupement d’atomes à une pseudo-fonction d’onde de valence $|\tilde{\Psi}\rangle$ par l’équation¹⁰ [57, 58] :

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_j (|\phi_j\rangle - |\tilde{\phi}_j\rangle) \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi} \rangle, \quad (1.26)$$

avec $|\phi_j\rangle$ un état fictif de valence, $|\tilde{\phi}_j\rangle$ un pseudo-état fictif de valence et $|\tilde{p}_j\rangle$ un projecteur. Dans cette partie j représente à la fois l’atome considéré, le moment angulaire $L_j = \{l_j, m_{l_j}\}$ (avec l_j le nombre quantique de moment cinétique orbital et m_{l_j} le nombre quantique magnétique) et n_j un nombre entier qui permet de différencier les états et pseudo-états fictifs présentant le même moment angulaire¹¹. La synthèse d’un pseudopotentiel débute toujours par un calcul tout électrons sur l’atome isolé, dans une configuration électronique de référence et pour une approximation définie de la fonctionnelle d’échange-corrélation (LDA ou GGA). Le calcul des fonctions de base et des projecteurs introduits dans l’équation (1.26) nécessite quatre étapes.

⁸1 Ha = 27.21162 eV.

⁹Le lecteur pourra au besoin consulter le tableau périodique fourni à la suite des références bibliographiques.

¹⁰Nous adoptons dans cette partie la notation ‘*bracket*’ de Dirac qui est extrêmement pratique pour ce type de raisonnement.

¹¹ n_j peut être égal au nombre quantique principal qui caractérise l’énergie pour un moment angulaire L_j , mais nous allons voir que la méthode PAW permet de rajouter des états non liés ‘*unbound states*’ ne correspondant pas à des niveaux énergétiques réels de l’atome considéré et qu’il est parfois nécessaire de prendre en compte pour compléter l’ensemble des fonctions de base ; cet aspect est illustré en particulier par l’exemple de la figure 1.2.

- On calcule d'abord les fonctions de base $|\phi_j\rangle$ par résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham pour l'atome considéré. En notation de Dirac, ces équations s'écrivent :

$$H(\mathbf{r})|\phi_j\rangle = \epsilon_j|\phi_j\rangle. \quad (1.27)$$

En supposant que la densité électronique totale de l'atome, $n(\mathbf{r})$, puisse être partitionnée entre une densité électronique de coeur $n_c(\mathbf{r})$ et une densité électronique de valence $n_v(\mathbf{r})$ et en appliquant l'approximation des électrons de coeur fixes '*frozen core approximation*', l'hamiltonien de Kohn-Sham s'écrit :

$$H(\mathbf{r}) = \frac{-\hbar^2}{2m_e}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \quad (1.28)$$

et le potentiel effectif a pour expression :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \frac{-Ze^2}{r} + e^2 \int \frac{n_v(\mathbf{r}') + n_c(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + \mu_{xc}[n_c(\mathbf{r}) + n_v(\mathbf{r})]. \quad (1.29)$$

Comme dans l'équation (1.8), le premier terme du membre de droite de l'équation (1.29) est le potentiel coulombien externe imposé par le noyau (Z est la charge du noyau), le second terme est l'interaction coulombienne classique de Hartree et le troisième terme est le potentiel d'échange-corrélation avec μ_{xc} la densité d'énergie d'échange-corrélation.

On choisit un rayon r_c définissant une sphère d'augmentation centrée sur l'atome. Ce rayon ne doit pas être trop important pour que les sphères d'augmentation des différents atomes ne se recouvrent pas. Cependant il ne doit pas être trop faible pour que la densité de coeur $n_c(\mathbf{r})$ soit effectivement contenue dans cette sphère.

- On calcule ensuite les pseudo-fonctions de base $|\tilde{\phi}_j\rangle$ en résolvant les équations de Kohn-Sham pour un pseudo-hamiltonien $\tilde{H}(\mathbf{r})$:

$$(\tilde{H}(\mathbf{r}) - \epsilon_j)|\tilde{\phi}_j\rangle = C_j g(\mathbf{r})|\tilde{\phi}_j\rangle, \quad (1.30)$$

avec ϵ_j les valeurs propres obtenues après résolution des équations (1.27) et $g(\mathbf{r})$ une fonction de forme qui s'annule en dehors de la région d'augmentation; cette fonction permet de contrôler la forme des pseudo-états et des projecteurs dans la région d'augmentation¹². C_i est un paramètre variable qui permet d'une part d'ajuster le nombre de noeuds (nombre de valeurs de \mathbf{r} en dehors de zéro pour lesquelles la partie radiale¹³ de la fonction d'onde s'annule) de $|\tilde{\phi}_j\rangle$ pour chaque moment angulaire L_j (c'est à dire 0 noeud pour la plus petite valeur correspondante de n_j , n_{j1} , incrémenté d'un noeud pour chaque valeur supplémentaire n_{j2} , n_{j3} etc) et d'autre part d'assurer que en dehors de la sphère d'augmentation :

$$|\mathbf{r}| > r_c \Rightarrow |\tilde{\phi}_j\rangle = |\phi_j\rangle, \quad (1.32)$$

en pratique cette condition est obtenue en modifiant la valeur de C_j pour que les dérivées logarithmiques de $|\tilde{\phi}_j\rangle$ et $|\phi_j\rangle$ soient égales. Le pseudo-hamiltonien $\tilde{H}(\mathbf{r})$ s'écrit :

$$\tilde{H}(\mathbf{r}) = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \tilde{V}_{eff}(\mathbf{r}) \quad (1.33)$$

et le pseudopotentiel effectif a pour expression :

$$\tilde{V}_{eff}(\mathbf{r}) = \tilde{V}_{loc}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\tilde{n}_v(\mathbf{r}') + \hat{n}_v(\mathbf{r}') + \tilde{n}_c(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + \mu_{xc}[\tilde{n}_v(\mathbf{r}) + \tilde{n}_c(\mathbf{r})]. \quad (1.34)$$

¹²On peut citer deux formes possibles pour $g(\mathbf{r})$ proposées par Blöchl [57] et Holzwarth *et coll.* [58] :

$$g(\mathbf{r}) = e^{-(\mathbf{r}/r_c)^6} \text{ et } g(\mathbf{r}) = \begin{cases} \left[\frac{\sin(\pi\mathbf{r}/r_c)}{(\pi\mathbf{r}/r_c)} \right]^2 & \text{si } |\mathbf{r}| < r_c \\ 0 & \text{si } |\mathbf{r}| \geq r_c \end{cases} \quad (1.31)$$

¹³A cause du potentiel coulombien à symétrie sphérique, $-Z/\mathbf{r}$, on peut découpler une fonction d'onde atomique $\phi_j(\mathbf{r})$ (c'est aussi le cas pour un projecteur) en une partie radiale et une partie angulaire soit :

$$\phi_j(\mathbf{r}) = \frac{\phi_{n_j l_j}(r)}{r} Y_{l_j m_{l_j}}(\theta, \phi),$$

avec $\phi_{n_j l_j}(r)$ la partie radiale qui nous intéresse et $Y_{l_j m_{l_j}}(\theta, \phi)$ une harmonique sphérique. Donc en pratique on s'intéresse à la partie radiale qui contient toute l'information physique, les harmoniques sphériques étant définies de la même manière pour tous les atomes.

On remarque que, par rapport au potentiel effectif de l'équation (1.29), le pseudopotentiel effectif $\tilde{V}_{eff}(\mathbf{r})$ substitue le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ par un pseudopotentiel local $\tilde{V}_{loc}(\mathbf{r})$ qui traduit les effets électrostatiques du noyau et des électrons de coeur fixes sur les pseudo-états de valence. $\tilde{n}_v(\mathbf{r})$ est la pseudo-densité de valence déduite des pseudo-états de valence et $\hat{n}_v(\mathbf{r})$ est un terme qui corrige la charge totale de l'atome dans le potentiel d'interaction coulombien classique de Hartree. $\tilde{n}_c(\mathbf{r})$ est la pseudo-densité de coeur construite comme une distribution de densité à symétrie sphérique à l'intérieur de la région d'augmentation et égale à la densité de valence au delà de r_c ; on donne ici la forme proposée par Holzwarth *et coll.* [58] :

$$\tilde{n}_c(\mathbf{r}) = \begin{cases} \Gamma e^{-\gamma r^2} & \text{si } |\mathbf{r}| < r_c \\ n_c(\mathbf{r}) & \text{si } |\mathbf{r}| \geq r_c \end{cases} \quad (1.35)$$

avec Γ et γ des paramètres ajustables pour modifier la forme de la fonction.

- On calcule enfin les projecteurs correspondants avec :

$$|\tilde{p}_j\rangle = \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \tilde{V}_{eff}(\mathbf{r}) - \epsilon_j \right) |\tilde{\phi}_j\rangle \quad (1.36)$$

Chaque projecteur $|\tilde{p}_j\rangle$ est nul en dehors de la sphère d'augmentation. Pour un moment angulaire L_j donné, il peut exister à priori plusieurs ensembles de fonctions de base et de projecteurs correspondant à l'ensemble des états pris en compte dans la distribution de valence. Dans sa publication originale, Blöchl [57] démontre que les projecteurs doivent vérifier la propriété : $\langle \tilde{p}_{j,n_{jk}} | \tilde{\phi}_{j,n_{jk'}} \rangle = \delta_{n_{jk},n_{jk'}}$.

- Cette condition est obtenue dans la quatrième étape du calcul qui consiste à orthogonaliser le k -ième ensemble des fonctions de base et des projecteurs de chaque moment angulaire L_j par rapport aux ensembles de plus faibles énergies $n_{jk'} < n_{jk}$.

En supposant que pour $n_{jk'}, n_{jk''} < n_{jk}$ on ait $\langle \tilde{p}_{j,n_{jk'}} | \tilde{\phi}_{j,n_{jk''}} \rangle = \delta_{n_{jk'},n_{jk''}}$, il est possible d'orthogonaliser le projecteur de rang k avec toutes les pseudo-fonctions

d'onde de rang inférieur soit :

$$|\tilde{p}_{j,n_{jk}}\rangle = |\tilde{p}_{j,n_{jk}}\rangle - \sum_{p=1}^{k-1} |\tilde{p}_{j,n_{jp}}\rangle \langle \tilde{\phi}_{j,n_{jp}} | \tilde{p}_{j,n_{jk}} \rangle, \quad (1.37)$$

les états et pseudo-états de valence de rang k sont ensuite modifiés pour vérifier l'orthogonalité vis à vis des projecteurs de rang inférieur soit :

$$|\phi_{j,n_{jk}}\rangle = |\phi_{j,n_{jk}}\rangle - \sum_{p=1}^{k-1} |\phi_{j,n_{jp}}\rangle \langle \tilde{p}_{j,n_{jp}} | \phi_{j,n_{jk}} \rangle \quad (1.38)$$

$$|\tilde{\phi}_{j,n_{jk}}\rangle = |\tilde{\phi}_{j,n_{jk}}\rangle - \sum_{p=1}^{k-1} |\tilde{\phi}_{j,n_{jp}}\rangle \langle \tilde{p}_{j,n_{jp}} | \tilde{\phi}_{j,n_{jk}} \rangle \quad (1.39)$$

et les projecteurs sont finalement reformulés avec :

$$|\tilde{p}_{j,n_{jk}}\rangle = \frac{|\tilde{p}_{j,n_{jk}}\rangle}{\langle \tilde{p}_{j,n_{jk}} | \tilde{\phi}_{j,n_{jk}} \rangle} \quad (1.40)$$

ce qui implique immédiatement que $\langle \tilde{p}_{j,n_{jk}} | \tilde{\phi}_{j,n_{jk}} \rangle = 1$.

La démarche itérative d'orthogonalisation que nous venons de présenter implique que la propriété $\langle \tilde{p}_{j,n_{jk}} | \tilde{\phi}_{j,n_{jk'}} \rangle = \delta_{n_{jk},n_{jk'}}$ est vrai pour $n_{jk'} < n_{jk}$ donc dans le cas général $\langle \tilde{p}_{j,n_{jk}} | \tilde{\phi}_{j,n_{jk'}} \rangle = \delta_{n_{jk},n_{jk'}}$.

A l'issu de la synthèse de l'ensemble des fonctions de base et des projecteurs, trois tests élémentaires doivent être effectués pour estimer la qualité physique des pseudopotentiels :

■ L'amplitude de chaque pseudo-fonction $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$ doit être égale à l'amplitude de la fonction $\phi_j(\mathbf{r})$ au delà de r_c et les amplitudes des pseudo-fonctions $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$ et des projecteurs $\tilde{p}_j(\mathbf{r})$ doivent être du même ordre de grandeur.

■ Les pseudo-fonctions d'ondes $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$ doivent présenter le bon nombre de noeuds. Ces deux conditions sont illustrées par l'exemple de la figure 1.2 qui représente les composantes radiales des fonctions de base et des projecteurs générés avec ce code par Holzwarth *et coll.* [59] pour l'atome de molybdène (Mo). La structure

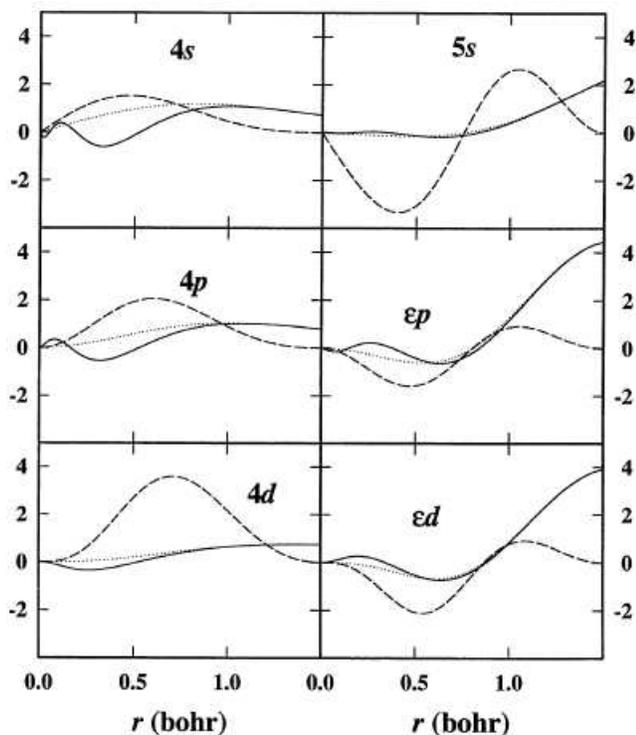


FIG. 1.2 – Représentation des composantes radiales des fonctions de base et des projecteurs pour Mo, le rayon de coupure est $r_c = 1.5$ bohr. Les fonctions $\phi_j(\mathbf{r})$, $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$ et $\tilde{p}_j(\mathbf{r})$ sont représentées respectivement par les lignes solides, pointillées et tirets. D’après Holzwarth *et coll.* [59]

électronique de cet élément est $[Ar]3d^{10}4s^24p^64d^55s^1$; les états de valence sont donc les orbitales $4d$ et $5s$. On observe que les états $4s$ et $4p$ qui sont des ‘*semicore states*’ apparaissent dans l’ensemble des fonctions de base. On peut de plus remarquer que pour $l = 1$ (p) et $l = 2$ (d) les auteurs ont rajouté respectivement les états ϵ_p et ϵ_d qui sont des états non liés (‘*unbound states*’). Au bilan, il y a deux projecteurs par moment angulaire l^{14} . On vérifie d’une part la correspondance des pseudo-fonctions $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$ et des fonctions $\phi_j(\mathbf{r})$ au delà de $r_c = 1.5$ bohr et d’autre part la correspondance des amplitudes des projecteurs $\tilde{p}_j(\mathbf{r})$ avec les pseudo-fonctions

¹⁴En toute rigueur le moment angulaire est noté $L = \{l, m_l\}$ mais comme $-l \leq m_l \leq l$ cet abus de langage est d’emploi courant.

$\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$ ainsi que l'annulation des projecteurs pour $|\mathbf{r}| = r_c$. Cet exemple illustre parfaitement l'augmentation progressive du nombre de noeuds des fonctions $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$; en effet pour chaque moment angulaire et pour $n = 4$ la fonction ne s'annule pas tandis que pour le deuxième ensemble de fonctions de base et de projecteurs, $n = 5$ et ϵ , on observe un noeud pour chaque fonction $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$.

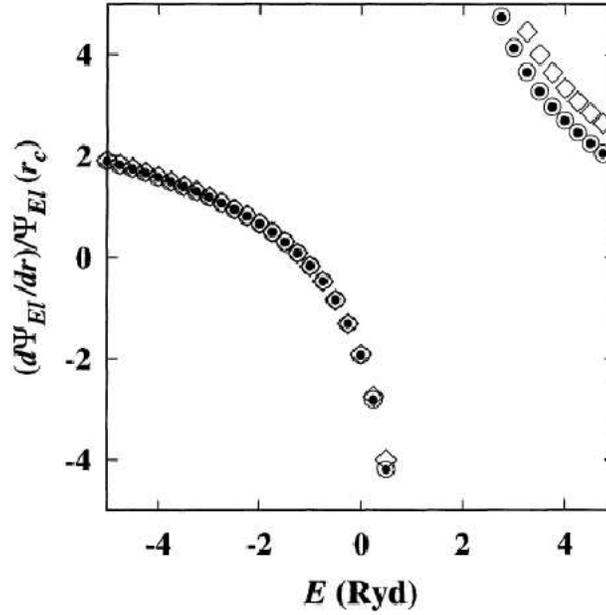


FIG. 1.3 – Illustration l'effet du nombre d'ensemble de fonctions de base et de projecteurs sur la correspondance des dérivées logarithmiques pour le moment angulaire $l = 1$ (p) de l'atome d'oxygène. Les points noirs correspondent au calcul tout électrons tandis que les losanges et les cercles correspondent aux résultats PAW pour un et deux ensembles de fonctions de base et de projecteurs respectivement. D'après Holzwarth *et coll.* [59]

■ Les dérivées logarithmiques de la pseudo-fonction d'onde de valence $|\tilde{\Psi}\rangle$ et de la fonction d'onde de valence $|\Psi\rangle$ doivent correspondre pour chaque moment angulaire. Ces quantités sont calculées au niveau du rayon d'augmentation et représentées en fonction de l'énergie. Elles permettent de juger directement la qua-

lité du ou des ensembles de fonctions de base et de projecteurs construits pour chaque moment angulaire. En première approximation il est conseillé de se contenter d'un seul ensemble de fonctions de base et de projecteurs. Si la correspondance des dérivées logarithmiques correspondantes n'est pas satisfaisante il peut être nécessaire de rajouter un état non lié '*unbound state*' pour une énergie de référence choisie au voisinage de la zone de non correspondance des dérivées logarithmiques afin de résoudre ce problème. La figure 1.3 illustre l'effet du nombre d'ensemble de fonctions de base et de projecteurs sur la correspondance des dérivées logarithmiques pour le moment angulaire $l = 1$ (p) de l'atome d'oxygène. Les points noirs correspondent au calcul tout électrons tandis que les losanges et les cercles correspondent aux résultats PAW pour un et deux ensembles de fonctions de base et de projecteurs respectivement. Au delà de $E = 2$ Ryd¹⁵, on observe une différence des dérivées logarithmiques dans le cas d'un seul ensemble de fonctions de base et de projecteurs (losanges) tandis que pour deux ensembles (cercles) la correspondance est excellente avec le calcul tout électrons.

Ces conditions seront reprises explicitement au cours de l'étape de validation des pseudopotentiels PAW des atomes O, Al, Y et Zr que nous présenterons dans le prochain chapitre.

Dans les sections précédentes nous avons précisé les idées essentielles concernant l'utilisation de pseudopotentiels pour l'application courante et commensurable des calculs *ab initio* par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Après avoir largement discuté des approximations nécessaires à la relaxation des positions électroniques pour un ensemble de positions ioniques fixées, nous allons à présent introduire une méthode simple de relaxation des positions ioniques.

¹⁵1 Ryd = 0.5 Ha = 13.60569172(53) eV

1.6 Relaxation des positions ioniques

Après résolution itérative des équations de Kohn-Sham pour des positions ioniques fixées, donc lorsque les électrons sont dans leur état fondamental¹⁶, on peut calculer la résultante \mathbf{F}_I des forces subies par chaque ion I à la position \mathbf{R}_I dans le système par le théorème de Hellmann-Feynman [60] :

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E(\{\phi_j\}, \{\mathbf{R}_I\})}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (1.41)$$

La résultante des forces subies par chaque ion étant connue, il est possible de modifier globalement l'ensemble des positions ioniques $\{\mathbf{R}_I\}$ pour minimiser l'énergie totale du système $E(\{\phi_j\}, \{\mathbf{R}_I\})$ ¹⁷ au moins jusqu'à un minimum local.

Entre chaque nouvelle configuration ionique, les degrés de liberté électroniques doivent être relaxés pour que le théorème de Hellmann-Feynman soit à nouveau valable et que de proche en proche la structure puisse être relaxée. Dans nos travaux nous avons appliqué l'algorithme BFGS pour Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno [61] qui est une méthode quasi-Newtonienne de minimisation de $E(\{\mathbf{R}_I\})$ beaucoup plus efficace qu'une approche de type dynamique moléculaire pour des systèmes présentant une dizaine d'atomes.

¹⁶Ce qui revient à dire que les états fictifs $\{\phi_j\}$ sont des états propres des équations de Kohn-Sham.

¹⁷Par souci de simplicité nous avons omis la dépendance de E en fonction de la taille et de la forme de la maille élémentaire qui peuvent aussi être modifiées pour relaxer les composantes du tenseur des contraintes. Dans nos travaux seules les mailles élémentaires les plus symétriques ont été relaxées en cohérence avec le groupe d'espace tandis que pour des systèmes plus larges, les positions ioniques ont été modifiées pour des paramètres géométriques de cellule fixes.

1.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons introduit la méthode générale du calcul de l'énergie de l'état fondamental d'un solide cristallin par application de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons d'une part insisté sur la formulation des équations de Kohn-Sham dans le cas de structures cristallines c'est à dire périodiques dans l'espace, pour lesquelles les fonctions d'onde peuvent être représentées sur des bases d'ondes planes par application du théorème de Bloch. Nous avons d'autre part présenté les notions fondamentales concernant la construction de pseudopotentiels pour introduire la méthode PAW de Blöchl qui permet de produire des pseudopotentiels de très bonne qualité physique et un gain de temps de calcul considérable grâce à l'utilisation de très faibles énergies cinétiques de coupure.

Dans le chapitre suivant nous présentons l'application de l'ensemble de ces concepts au calcul d'énergies d'interfaces formées par le système $\{\text{YSZ}||(\text{0001})_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}\}$. L'ensemble des résultats expérimentaux caractérisant ces interfaces et auxquels nous ferons référence au cours de cet exposé peuvent être consultés en intégralité dans les références de Bachelet *et coll.* [22–24].

CHAPITRE 2

CALCUL *AB INITIO* DES ÉNERGIES D'INTERFACES DU SYSTÈME $\{YSZ||\text{(0001)}_{\alpha\text{-AL}_2\text{O}_3}\}$

2.1 Introduction

La synthèse de réseaux de nanocristaux (métalliques, semi-conducteurs ou isolants) auto-organisés sur des substrats cristallins a fait l'objet d'importantes recherches expérimentales pendant les cinq dernières années. [62–67] L'objectif principal de ces études est le développement de procédés de synthèse suffisamment fiables pour créer de façon reproductible des réseaux homogènes de nanocristaux épitaxiés en surface des substrats. Les nanocristaux, du fait de leurs formes et de leur très petites tailles sont susceptibles de développer des propriétés optiques et/ou magnétiques remarquables fondamentalement liées à des effets de confinement quantique. [68–74] Il existe à l'heure actuelle plusieurs procédés qui mettent à profit des processus d'auto-organisation pour synthétiser collectivement un grand nombre de nanocristaux en surface d'un substrat. Quels que soient les détails expérimentaux du procédé choisi, un film mince solide d'épaisseur nanométrique est déposé en surface du substrat et il évolue d'une couche continue bidimensionnelle vers un ensemble de nanocristaux épitaxiés discrets - ou nanoîlots - en surface du substrat. Cependant en fonction du procédé de synthèse, la formation des nanocristaux s'effectue pendant ou après le dépôt du film de telle sorte que l'énergie totale du système $\{\text{couche}||\text{substrat}\}$ diminue par réduction des contraintes de surface et d'interfaces. Nous décrivons dans le paragraphe suivant trois méthodes de synthèse de réseaux de nanocristaux épitaxiés par des processus d'auto-organisation. On peut citer d'abord les procédés de type dépôts physiques en phase vapeur (PVD) dont le principe consiste à extraire de la matière d'une cible solide à l'aide par exemple d'un faisceau laser ou d'ions ; les atomes ainsi libérés peuvent ensuite se déposer sur un substrat pour former un film mince. On peut citer ensuite les procédés de type

dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) qui consistent à mélanger des espèces chimiques dans un réacteur afin qu'elles réagissent ou se décomposent en fonction des conditions de température et de pression pour finalement se déposer sur un substrat et former un film mince. Les procédés de type PVD-CVD permettent généralement la formation des nanocristaux au cours du processus de dépôt des films et ont été développés avec succès pour synthétiser des réseaux de nanoîlots auto-organisés semi-conducteurs ou métalliques qui sont généralement désignés par ‘*quantum dots*’ (QDs) dans la littérature. Dans cette thématique un des systèmes de référence est $\{\text{Ge}||\text{Si}\}$ qui est caractérisé par la formation de nanocristaux facettés de germanium soit à la surface d'une couche de mouillage de germanium, un processus connu sous le nom de Stranski-Krastanov (S-K), soit directement à la surface du substrat de silicium, un processus connu sous le nom de Volmer-Weber (V-W). [25–32] On peut citer finalement une troisième approche qui consiste à déposer un film mince amorphe (gel) par trempage dans un sol liquide contenant les précurseurs chimiques organométalliques des phases à synthétiser. Ce procédé de trempage est connu dans la littérature sous le nom de ‘*sol-gel dip-coating process*’. [21] Le film mince amorphe est ensuite soumis à des traitements thermiques qui induisent sa cristallisation et sa rupture en un ensemble d'îlots nanométriques discrets épitaxiés à la surface du substrat. Dans ce chapitre nous focalisons notre attention sur le système $\{\text{YSZ}||(\text{0001})_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}\}$ pour lequel des nanoîlots d'oxyde de zirconium yttrié (YSZ pour ‘*Yttria Stabilized Zirconia*’) de géométrie cubique apparaissent au cours du traitement thermique d'un film mince amorphe préalablement déposé à la surface d'un substrat $(\text{0001})_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ par trempage dans un sol précurseur de la phase YSZ. Expérimentalement, Bachelet *et coll.* ont démontré que la taille et la forme des îlots YSZ sont corrélées aux relations d'épitaxie. [23, 24] En effet, pour un substrat sans défauts de surface les îlots sont plats, développent une aire d'interface importante avec le substrat et présentent les orientations cristallographiques

suivantes selon la normale au plan et dans le plan de l'interface :

$$(100)_{\text{YSZ}} \parallel (0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}, \quad [001]_{\text{YSZ}} \parallel [010]_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}, \quad (1) \quad (2.1)$$

$$(100)_{\text{YSZ}} \parallel (0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}, \quad [001]_{\text{YSZ}} \parallel [110]_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}, \quad (2) \quad (2.2)$$

tandis que pour un substrat rugueux présentant des défauts de surface, certains des îlots présents au voisinage ou sur les défauts de surface du substrat sont arrondis, de plus haute taille et développent une interface avec le substrat plus faible que dans le cas précédent. Ils démontrent les orientations cristallographiques suivantes selon la normale au plan et dans le plan de l'interface :

$$(111)_{\text{YSZ}} \parallel (0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}, \quad [1\bar{1}0]_{\text{YSZ}} \parallel [110]_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}. \quad (3) \quad (2.3)$$

L'évolution morphologique du film mince en nanoîlots discrets et épitaxiés est induite par un grossissement anormal des grains influencé par l'interface pendant le traitement thermique. [75] La figure 2.1 illustre les deux microstructures observées par Bachelet *et coll.* [23].

Dans ce chapitre nous voulons essayer de comprendre pourquoi la formation des interfaces (1) et (2) est favorisée vis à vis de l'interface (3) sur un substrat $(0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ parfait. On peut remarquer au premier ordre qu'un cristal épitaxié sur un substrat est à la fois en équilibre avec l'atmosphère ambiante par son énergie de surface libre et avec le substrat par son énergie d'interface, ces deux quantités étant directement liées à la nature des plans cristallins présents respectivement à la surface {couche||atmosphère} et à l'interface {couche||substrat}. Ces énergies contribuent de façon non négligeable à l'énergie interne de chaque nanoîlot et sont des paramètres essentiels pour la description de ce type de système. Nous avons trouvé dans la littérature une étude *ab initio* concernant les énergies de surface libre des plans denses de la phase YSZ c'est à dire $(100)_{\text{YSZ}}$, $(110)_{\text{YSZ}}$ et $(111)_{\text{YSZ}}$ par Ballabio *et coll.* [76] et un certain nombre d'études théoriques concernant la caractérisation d'interfaces du type {métal||oxyde}, en particulier pour le substrat

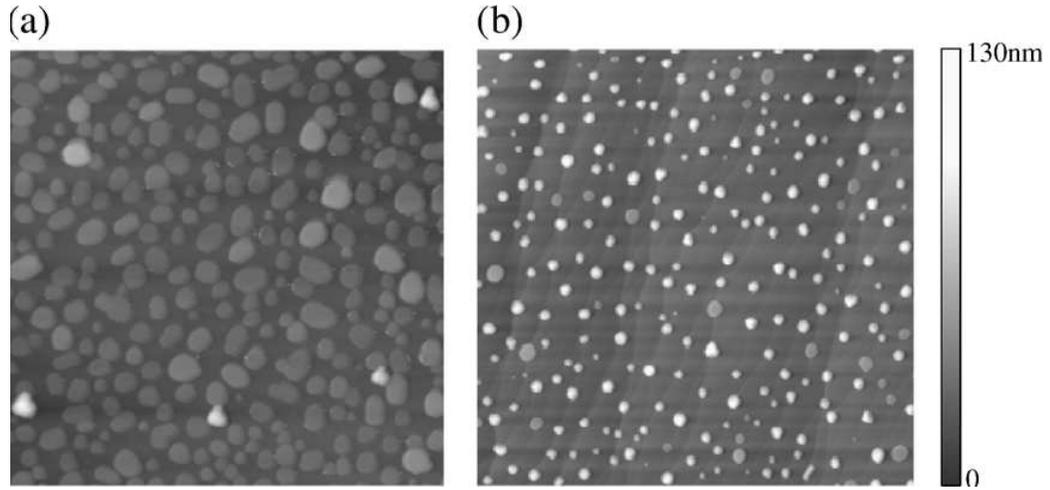


FIG. 2.1 – Mise en évidence par AFM de la forme des nanoîlots YSZ en fonction de l'état de surface du substrat $(0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ (a) plan et (b) rugueux; l'échelle de droite donne la correspondance entre la couleur des îlots et leur hauteur. Les dimensions de chaque image sont $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ dans le plan de la surface du substrat. On observe très clairement une transition {îlots 2D \rightarrow îlots 3D}. D'après Bachelet *et coll.* [23].

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, à cause de son importance technologique en tant que barrière thermique et dans les procédés de catalyse. [77–84] Cependant il existe peu d'études théoriques concernant les interfaces du type {oxyde||oxyde} [85] et à notre connaissance, il n'y a pas de références bibliographiques théoriques en rapport avec le système {YSZ|| $(0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ }. Dans ce chapitre, nous proposons de calculer les énergies des interfaces (1), (2) et (3) du système {YSZ|| $(0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ }. Notre démarche consiste à définir pour chaque interface un modèle physique à l'échelle atomique pour calculer l'énergie de l'interface correspondante par une approche *ab initio*. On raisonne par l'absurde en supposant que chaque interface existe sur un substrat parfait ce qui est bien entendu faux pour l'interface (3). L'objectif est de comparer les énergies des interfaces (1), (2) et (3) dans le cas d'un substrat parfait.

Dans la section 2.2 nous rapportons l'ensemble des détails de la procédure de calcul numérique en particulier la méthode de construction des pseudopotentiels PAW pour chaque type d'atome présent dans notre système ainsi que les tests de convergence de l'énergie totale en fonction de la densité de vecteurs \mathbf{k} dans la zone

de Brillouin et de l'énergie cinétique de coupure E_c . Nous présentons ensuite dans la section 2.3 une étude concernant les propriétés structurales (paramètres de maille, positions atomiques réduites et équation d'état) de phases cristallines simples : α et κ - Al_2O_3 , les polymorphes basse pression de la zircone ZrO_2 et la structure bixbyite de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 pour démontrer la qualité physique des pseudopotentiels PAW. Les résultats de ce travail sont synthétisés sous forme de tableaux dans lesquels nos valeurs, désignées par le symbole †, sont comparées à des résultats de la littérature *ab initio*, empirique (Emp.) et expérimentale (Exp.). Nous présentons enfin dans la section 2.4 une étude préliminaire concernant les énergies des surfaces libres $(0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$, $(100)_{\text{YSZ}}$ et $(111)_{\text{YSZ}}$ puis les modèles atomiques des interfaces (1), (2) et (3), suivis de la méthode de calcul des énergies d'interfaces aboutissant à une discussion sur l'ensemble de ces résultats. Une conclusion générale est proposée à la section 2.6.

2.2 Détails des calculs *ab initio*

L'ensemble des calculs présentés dans ce chapitre sont une application de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code de calcul *Abinit*, [86] pour lequel les fonctions d'onde électroniques sont représentées sur des bases d'ondes planes. Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre précédent cette approche implique de construire des modèles atomiques périodiques dans les trois dimensions de l'espace.

Les paragraphes suivants présentent la démarche générale utilisée pour calculer l'énergie de l'état fondamental d'un groupement d'atomes avec le logiciel *Abinit*. Cette section, en dehors du paragraphe concernant les pseudopotentiels, reprend succinctement les étapes des tutoriaux de base proposés sur le site internet d'*Abinit*¹.

La première étape de modélisation consiste à définir un ensemble de positions atomiques.

¹<http://www.abinit.org/>

2.2.1 Définition des positions atomiques

Comme nous l'avons mentionné dans la section 1.3 du chapitre précédent, le calcul de l'état fondamental du gaz électronique est effectué pour un ensemble de positions atomiques fixes²; l'utilisateur doit donc disposer d'un certain nombre d'informations concernant la géométrie de la structure cristalline considérée. En pratique on peut distinguer deux cas :

- On modélise une phase cristalline simple. La définition de la maille cristalline peut être abordée du point de vue de la maille primitive (contenant un noeud de réseau et un motif moléculaire) ou du point de vue d'une maille conventionnelle³. On fixe l'ensemble des paramètres de maille à leur valeur expérimentale (en pratique c'est ce que les utilisateurs font en première approximation) puis on définit la position des différents atomes dans la maille (on peut utiliser des coordonnées absolues ou des coordonnées réduites). Le logiciel *Abinit* est alors en mesure de déterminer le groupe d'espace et donc l'ensemble des opérations de symétrie caractéristiques de la structure cristalline.

- On modélise un groupement d'atomes. C'est le cas le plus général pour lequel l'utilisateur doit imposer une périodicité dans toutes les directions pour qu'un logiciel comme *Abinit* soit en mesure de calculer l'énergie de son état fondamental. Pour illustrer cette idée, on introduit l'exemple classique de calcul d'une énergie de surface libre. Pour déterminer cette grandeur, il est nécessaire de définir deux groupements d'atomes, un représentant la phase dans sa structure massive le '*bulk*' conjugué à un '*slab*' qui modélise la présence d'une surface libre dans la direction cristallographique $[hkl]$. On définit deux cellules qui présentent le même nombre d'atomes disposés de façon identique dans l'espace mais la taille de la cellule représentative du '*slab*' est plus importante dans la direction perpendiculaire à

²Dans ce chapitre on parlera plutôt d'énergie totale d'une structure cristalline donnée, ce qui est parfaitement équivalent.

³Une maille conventionnelle peut contenir plus d'un noeud de réseau et donc plus d'un motif moléculaire; elle est utilisée par habitude parce qu'elle illustre plus directement la symétrie de la phase considérée. Par exemple la maille primitive d'un cubique à faces centrées est un rhomboèdre tandis que sa maille conventionnelle est un cube.

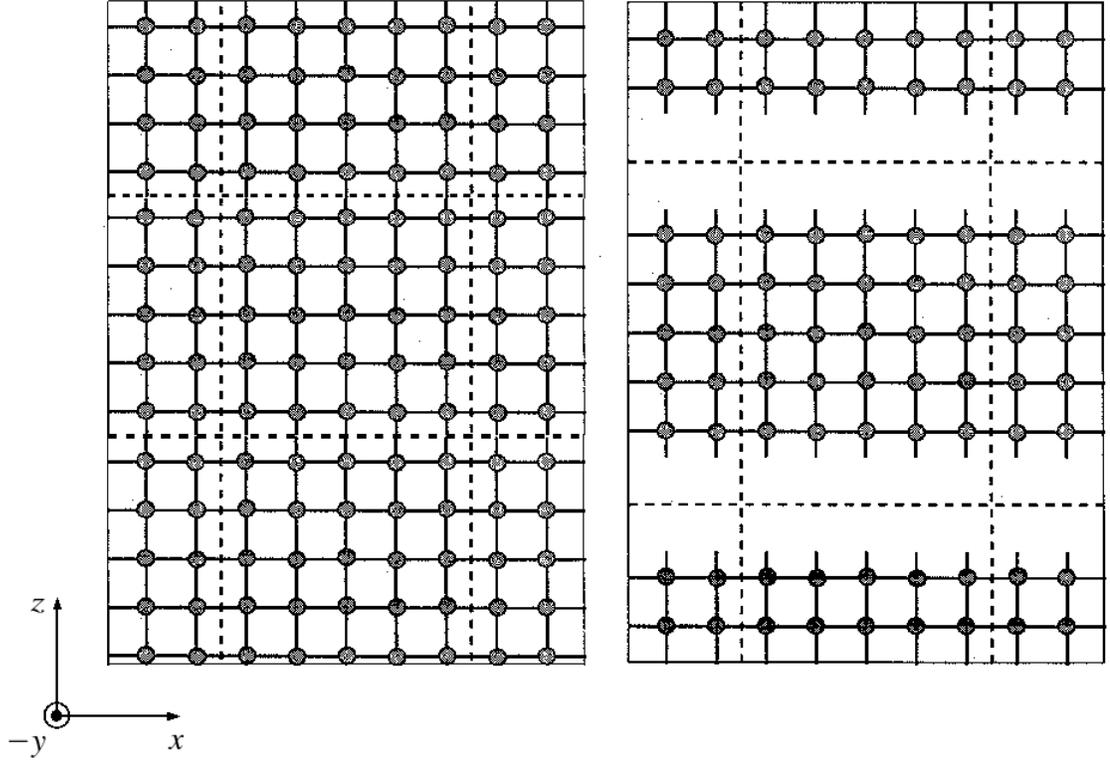


FIG. 2.2 – Schéma d’une cellule (définie par les pointillés, les disques symbolisent des atomes et les traits leurs liaisons) représentant un ‘*bulk*’ (gauche) et un ‘*slab*’ (droite) reproduite avec une couche de vide dans la direction z pour définir la surface libre. On peut remarquer que la périodicité dans la direction z implique de considérer une surface libre à la base et au sommet du groupement d’atomes. D’après Payne *et coll.* [41].

la surface libre (par convention cette direction est souvent celle du vecteur z du trièdre direct (x, y, z)). Comme l’illustre la figure 2.2, la cellule représentative du ‘*slab*’ est reproduite avec une couche de vide dans la direction perpendiculaire à la surface libre étudiée. L’énergie de surface libre $\gamma_{(hkl)}$ est définie simplement comme l’excès d’énergie du ‘*slab*’ [d’indices hkl] par rapport au ‘*bulk*’ le tout rapporté à l’aire totale de la surface :

$$\gamma_{(hkl)}(N) = \frac{E_{slab}(N) - \frac{N}{\Delta N} \Delta E_{bulk}(N)}{S} \quad (2.4)$$

$$\Delta E_{bulk}(N) = E_{bulk}(N) - E_{bulk}(N - \Delta N), \quad (2.5)$$

avec N le nombre de couches atomiques dans la direction normale au plan de la surface libre d'indices (hkl) , $E_{slab}(N)$ et $E_{bulk}(N)$ les énergies totales de la cellule de 'slab' et de 'bulk'; ΔN est la différence du nombre de couches atomiques entre deux 'bulk' ou 'slab' successifs. En effet, une surface libre peut être définie par une filiation de 'bulks' et de 'slabs' conduisant à une dépendance de $\gamma_{(hkl)}$ en fonction de N . Cette dépendance doit à priori être optimisée en testant la qualité de la convergence de $\gamma_{(hkl)}(N)$ en fonction de N . En toute rigueur la convergence de $\gamma_{(hkl)}$ doit aussi être étudiée en fonction de l'épaisseur de la couche de vide dans la direction perpendiculaire à la surface libre. Par extension, on peut imaginer que la couche de vide soit remplacée par une couche de solide modélisant une autre phase ce qui permet de définir une interface de type $\{\text{solide}_1 || \text{solide}_2\}$.

On comprend donc que en dehors des phases cristallines simples, l'utilisateur doit toujours anticiper la construction de cellules périodiques s'il désire modéliser des structures atomiques complexes.

La deuxième étape de modélisation est la synthèse d'un pseudopotentiel pour chaque type d'atome présent dans le système.

2.2.2 Pseudopotentiels PAW

Les pseudopotentiels ont été synthétisés avec le code de calcul *atom paw*⁴ [59] dans l'approximation des électrons de coeur fixes '*frozen-core approximation*'. Ce code est une implémentation de l'approche projector-augmented-waves (PAW) proposée par Blöchl [57] dont l'essentiel du formalisme a été rappelé dans la section 1.5.2 du chapitre précédent. Pour chaque type d'atome nous avons construit un pseudopotentiel dans l'approximation de la densité locale (LDA) paramétrée par Perdew et Wang [43] ou dans l'approximation généralisée du gradient (GGA) paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof [44] pour le calcul de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Les structures électroniques des atomes O, Al, Y et Zr sont

⁴Les utilisateurs novices trouveront une aide précieuse et très détaillée dans le tutoriel proposé en lien à partir du site d'*Abinit*; <http://www.abinit.org/PAW/AtomPAW2Abinit-Manual-html/atom pawUG.pdf>.

respectivement $1s^2 2s^2 2p^4$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, $[Ar]3d^{10}4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$ et $[Ar]3d^{10}4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$. Les pseudo-fonctions d'onde électroniques ont été augmentées avec 3, 4, 5 et 5 projecteurs dans une région d'augmentation de rayons 1.4, 1.8, 2 et 2 Bohr pour les atomes O, Al, Y et Zr respectivement. Les états de coeur $2s$ et $3s$ de Al, comme les états $4s$ et $4p$ de Y et Zr, ont été assimilés à des états de valence pour générer les pseudo-fonctions d'onde et les projecteurs à l'intérieur de la région d'augmentation. Pour l'atome d'oxygène, nous avons ajouté un état non lié pour compléter l'ensemble des fonctions de base et des projecteurs à une énergie de référence de 2 Ryd pour $l = 0$. Pour les atomes d'yttrium et de zirconium, nous avons ajouté un état non lié pour $l = 2$ à des énergies de référence de 3 Ryd et 2 Ryd respectivement. A la suite de cette synthèse, les pseudopotentiels sont validés au cours de l'étape des tests préliminaires.

La validation de chaque pseudopotentiel est conditionnée par les trois étapes de tests énoncées dans la section 1.5.2 du chapitre précédent. Dans cette partie on ne considère que les pseudopotentiels générés dans l'approximation LDA, les tests concernant l'approximation GGA étant identiques. Dans les figures de cette section on adopte les conventions suivantes :

- Les fonctions $\phi_j(\mathbf{r})$, $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$ et $\tilde{p}_j(\mathbf{r})$ sont représentées respectivement par les lignes noires, rouges et bleues sur les figures qui représentent leurs composantes radiales en fonction de \mathbf{r} .
- Les dérivées logarithmiques des pseudo-fonctions $|\tilde{\Psi}\rangle$ et des fonctions d'ondes de valence $|\Psi\rangle$ sont représentées en fonction de l'énergie donnée en rydberg respectivement par les carrés rouges et les cercles noirs. Les figures 2.3, 2.4 et 2.5 présentent les composantes radiales des fonctions de base et des projecteurs pour les atomes d'oxygène, d'aluminium et de zirconium dans l'approximation LDA pour la fonctionnelle d'échange-corrélation ; la structure électronique de l'atome d'yttrium étant très proche de celle de l'atome de zirconium nous n'avons pas jugé nécessaire de présenter les composantes radiales des fonctions d'ondes et des projecteurs pour cet atome.

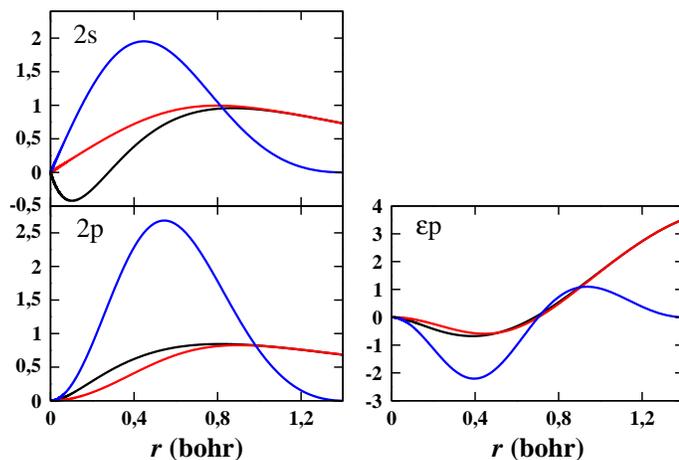


FIG. 2.3 – Représentation des composantes radiales des fonctions de base et des projecteurs pour O ; le rayon de coupure est $r_c = 1.4$ bohr.

On observe sur ces trois figures l'ensemble des conditions de validité introduites dans la section 1.5.2 du chapitre précédent :

- L'amplitude de chaque pseudo-fonction $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$ est égale à l'amplitude de la fonction $\phi_j(\mathbf{r})$ au-delà du rayon d'augmentation et les amplitudes des pseudo-fonctions $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$ et des projecteurs $\tilde{p}_j(\mathbf{r})$ sont raisonnablement du même ordre de grandeur.
- Les pseudo-fonctions d'ondes $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$ présentent un nombre de noeuds croissant à chaque nouvel ensemble de fonctions de base et de projecteurs rajouté pour chaque moment angulaire.

La structure électronique de l'atome de zirconium est $[Ar]3d^{10}4s^24p^64d^25s^2$; il possède donc 2 électrons de moins que l'atome de molybdène. On remarque que l'allure des fonctions de base et des projecteurs est identique à celle observée dans le cas de l'atome de molybdène. Ce résultat n'est pas étonnant vu que les structures électroniques de ces deux atomes sont très proches. A ce stade, les ensembles de fonctions de base et de projecteurs proposés pour chaque atome semblent corrects.

- Cependant, il est nécessaire de vérifier la correspondance entre les dérivées logarithmiques de la pseudo-fonction d'onde de valence et de la fonction d'onde de valence pour chaque moment angulaire l en r_c . Ces quantités sont représentées

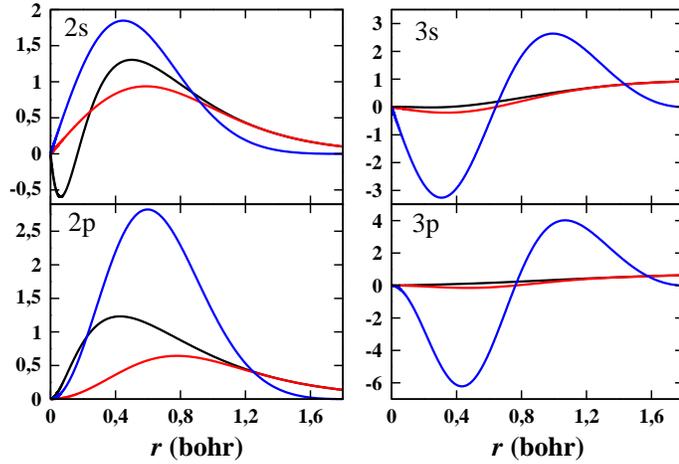


FIG. 2.4 – Représentation des composantes radiales des fonctions de base et des projecteurs pour Al; le rayon de coupure est $r_c = 1.8$ bohr.

sur la figure 2.6 pour les atomes d’oxygène (haut) et d’aluminium (bas) et sur la figure 2.7 pour les atomes d’yttrium (haut) et de zirconium (bas). On observe pour chaque atome une excellente correspondance des dérivées logarithmiques de la fonction d’onde de valence tout électrons $|\Psi\rangle$ et de la pseudo-fonction d’onde de valence $|\tilde{\Psi}\rangle$ obtenue par la méthode PAW. On peut toutefois remarquer une légère différence entre les dérivées logarithmiques de $|\tilde{\Psi}\rangle$ et $|\Psi\rangle$ pour $l = 0$ dans le cas de l’atome d’oxygène et pour $l = 1$ dans les cas des atomes d’yttrium et de zirconium. En pratique il serait possible de corriger ces écarts en rajoutant des états non liés localisés au voisinage des énergies pour lesquelles la différence est observée, c’est à dire ~ 1 Ryd pour l’atome d’oxygène. Cependant, les écarts observés ici sont très raisonnables et on vérifie la tendance énoncée par Blöchl [57] et Holzwarth *et coll.* [58] qui démontrent que la plupart des pseudopotentiels générés par la méthode PAW ne nécessitent pas plus de 2 ensembles de fonctions de base et de projecteurs par moment angulaire pour que la pseudo-fonction d’onde de valence $|\tilde{\Psi}\rangle$ soit en mesure de reproduire fidèlement les propriétés physiques de la fonction d’onde de valence $|\Psi\rangle$. En conclusion, la représentation des composantes radiales des fonctions de base et des projecteurs ainsi que les dérivées logarithmiques as-

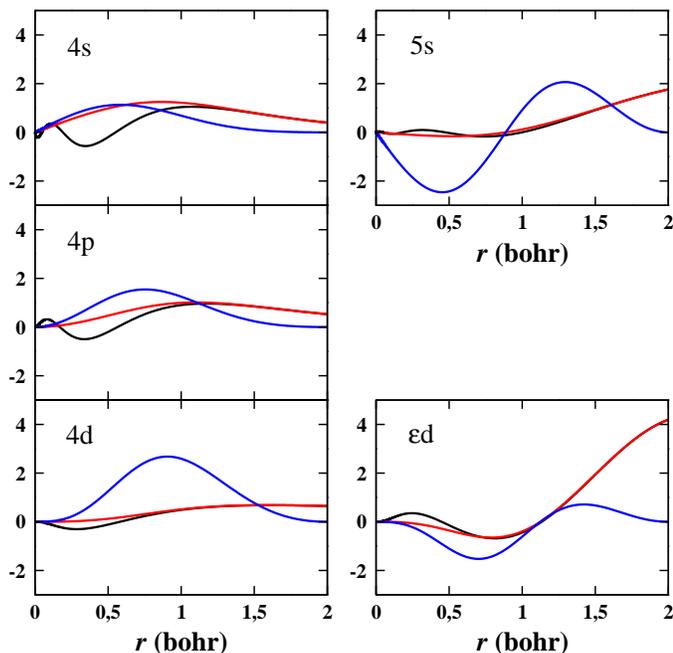


FIG. 2.5 – Représentation des composantes radiales des fonctions de base et des projecteurs pour Zr ; le rayon de coupure est $r_c = 2$ bohr.

sociées à chaque moment angulaire démontrent au premier ordre la validité des pseudopotentiels PAW que nous avons synthétisés pour chaque atome.

Cependant, les choix et approximations effectués au cours de la synthèse d'un pseudopotentiel ne constituent pas nécessairement un ensemble physiquement transférable dans une phase donnée. Une discussion importante concerne le choix de traiter ou non les orbitales $4s$ et $4p$ des atomes Y et Zr comme des états de valence dans le processus de synthèse de leurs pseudopotentiels. En effet, Jansen [87] a démontré que, à cause de la grande différence d'énergie entre l'oxygène et les états ($4s, 4p$) de Zr, les recouvrements (hybridations) sont faibles dans la zircone ZrO_2 . D'après cette étude une description physique correcte de cette phase cristalline ne nécessiterait pas a priori la description des états $4s$ et $4p$ comme états de valence. Cet argument a été appliqué par Christensen et Carter pour étudier les énergies des surfaces libres des polymorphes basse pression de ZrO_2 [88] et l'inter-

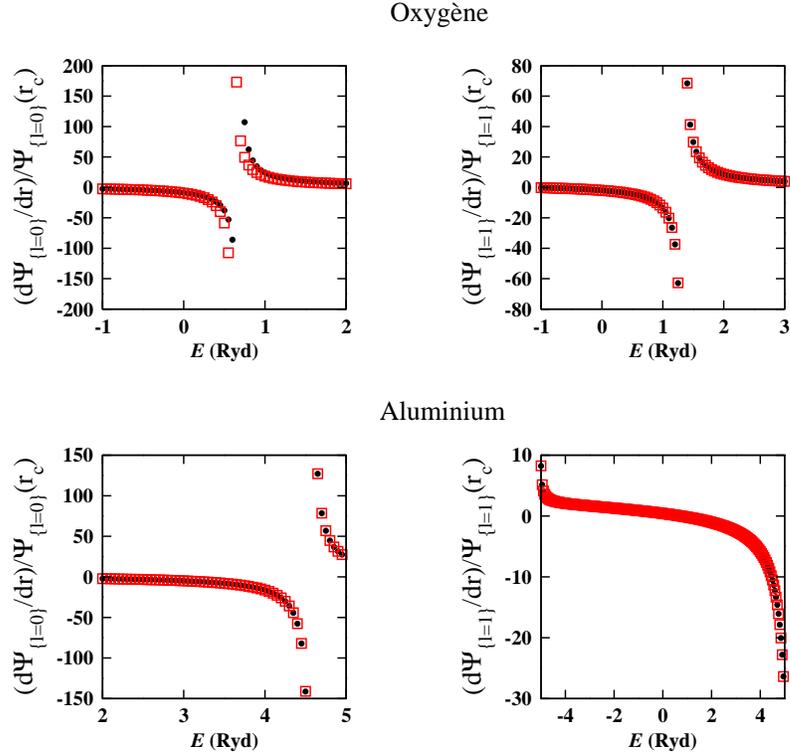


FIG. 2.6 – Dérivées logarithmiques de $|\tilde{\Psi}\rangle$ et $|\Psi\rangle$ des atomes d'oxygène (haut) et d'aluminium (bas) pour $l = 0$ (s) et $l = 1$ (p).

face $\{(001)_{\text{ZrO}_2} || (10\bar{1}2)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}\}$. [85]

Cependant, dans de précédentes études concernant la phase YSZ par Stapper *et coll.* [89] et les surfaces libres de YSZ par Ballabio *et coll.* [76], les états ($4s, 4p$) de Y et Zr ont été traités en tant qu'états de valence. Dans notre système nous sommes intéressés par la phase YSZ puisque nous voulons modéliser et calculer les énergies des interfaces du système $\{\text{YSZ} || (0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}\}$. Nous avons donc choisi de traiter les états ($4s, 4p$) des atomes Y et Zr comme des états de valence pour construire leurs pseudopotentiels. Dans la section 2.3 nous démontrerons que ce choix est efficace pour décrire de façon satisfaisante les propriétés structurales des polymorphes basse pression de ZrO_2 et de la phase bixbyite de Y_2O_3 .

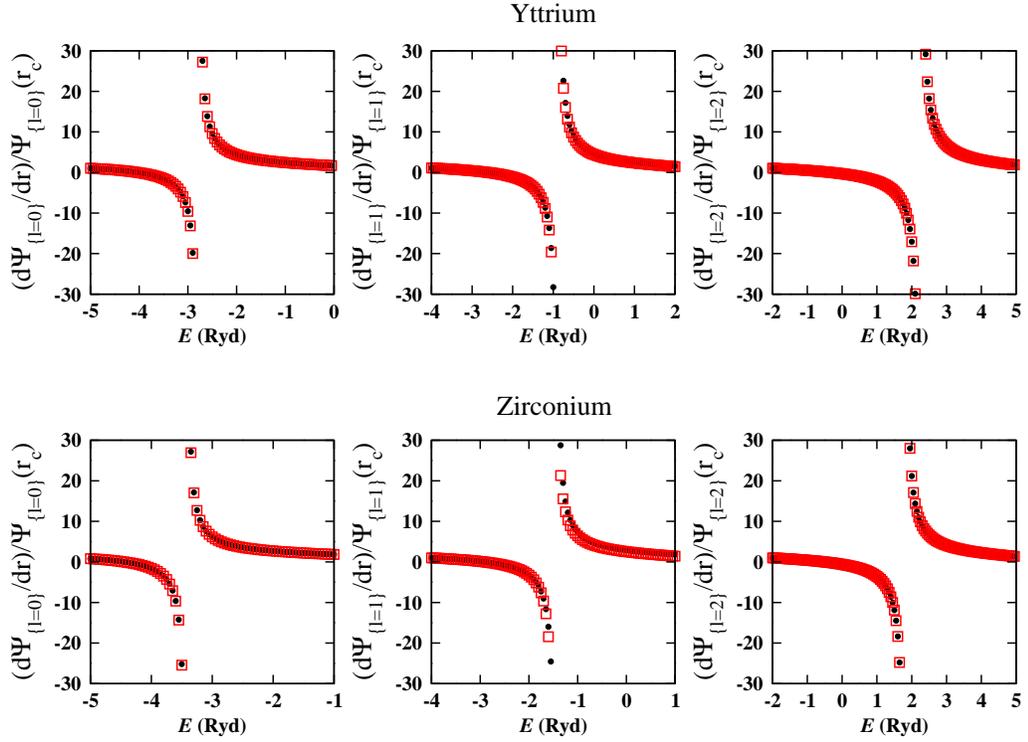


FIG. 2.7 – Dérivées logarithmiques de $|\tilde{\Psi}\rangle$ et $|\Psi\rangle$ des atomes d'yttrium (haut) et de zirconium (bas) pour $l = 0$ (s), $l = 1$ (p) et $l = 2$ (d).

La troisième étape consiste à déterminer, grâce à des tests de convergence sur l'énergie totale, quel compromis sur la valeur minimale de E_c et sur la densité de vecteurs \mathbf{k} l'utilisateur peut choisir pour limiter le temps de calcul tout en minimisant l'erreur systématique sur l'évaluation de l'énergie totale.

2.2.3 Tests de convergence de l'énergie totale

Afin de déterminer la densité de vecteurs \mathbf{k} et l'énergie cinétique de coupure permettant une convergence correcte de l'énergie totale, nous avons calculé l'énergie de l'état fondamental de cinq structures cristallines simples pour différentes valeurs de ces deux paramètres. Notre objectif est de faire converger l'énergie totale de chaque structure en dessous de 10^{-2} Ha/atome (0.2 eV/atome). Notons que pour les phases cristallines dont le logiciel *Abinit* reconnaît le groupe d'espace, la génération des

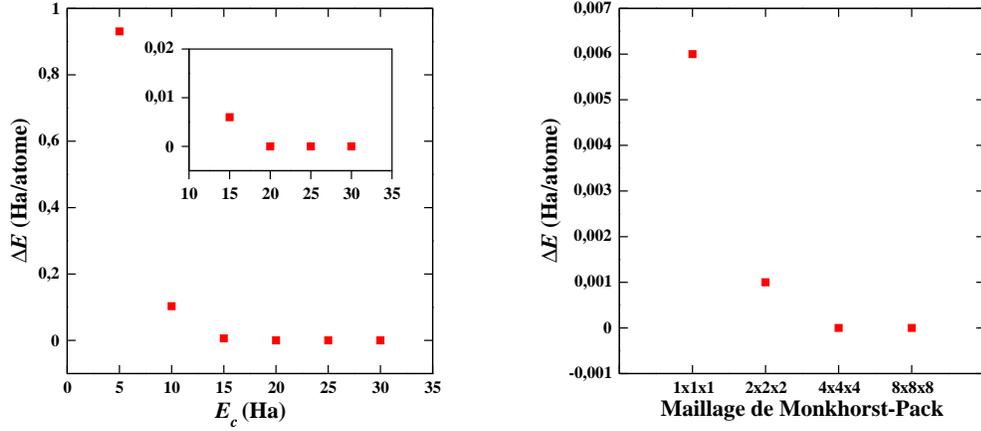


FIG. 2.8 – Tests de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure E_c (gauche) et de la taille du maillage de Monkhorst-Pack dans la zone de Brillouin (droite) pour le cas particulier de la zircone cubique.

vecteurs \mathbf{k} par la méthode de Monkhorst-Pack [46] est limitée à la zone irréductible de Brillouin c'est à dire à la zone de Brillouin réduite par les opérations de symétrie autres que les translations⁵(rotations etc). Les tests de convergence sont illustrés par la figure 2.8 en fonction de l'énergie cinétique de coupure E_c (gauche) et de la taille du maillage de Monkhorst-Pack dans la zone de Brillouin (droite) pour le cas particulier de la zircone cubique. Ces résultats démontrent qu'une énergie cinétique de coupure de 15 Ha (≈ 408 eV) et une grille de Monkhorst-Pack [46] $2 \times 2 \times 2$ (2 vecteurs \mathbf{k} dans la zone irréductible de Brillouin pour cette phase) sont suffisants pour faire converger correctement l'énergie totale en dessous de 10^{-2} Ha/atome. Nous limitons la représentation des tests de convergence au cas de la zircone cubique car les résultats sont identiques pour les autres phases cristallines simples : α et κ - Al_2O_3 , les phases monoclinique et tétragonale de la zircone ZrO_2 et la structure bixbyite de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 . Pour ces phases le nombre de vecteurs \mathbf{k} de la zone irréductible de Brillouin correspondant à un maillage de Monkhorst-Pack [46] $2 \times 2 \times 2$ est 2 et 1 pour les phases α et κ - Al_2O_3 , 2 et 1

⁵Ces opérations forment le groupe ponctuel ; le groupe d'espace correspond au groupe ponctuel augmenté des opérations de translation.

pour les phases monoclinique et tétragonale de la zirconite et 1 pour la phase bixbyite de Y_2O_3 . En pratique nous avons étudié les propriétés structurales de toutes les phases cristallines simples (présentées dans la section 2.3) avec ces paramètres. Cependant, à partir de la section 2.4 nous présentons les calculs des énergies des surfaces libres $(0001)_{\alpha-Al_2O_3}$, $(100)_{YSZ}$ et $(111)_{YSZ}$. Pour $(0001)_{\alpha-Al_2O_3}$ nous avons utilisé une grille de Monkhorst-Pack $2 \times 2 \times 1$; en effet, la présence d'une couche de vide dans la direction z permet de limiter la taille de la grille de Monkhorst-Pack dans la direction normale à la surface libre. Nous montrerons ensuite que l'étude des énergies des surfaces libres $(100)_{YSZ}$ et $(111)_{YSZ}$ impose de créer des cellules de grande dimension (~ 100 atomes) pour lesquelles nous avons restreint le maillage de la zone de Brillouin au point Γ en accord avec les études antérieures sur cette phase [76, 89]. Pour les modèles atomiques des interfaces, représentés par des supercellules de plusieurs centaines d'atomes, le maillage de la zone de Brillouin a été naturellement restreint au point Γ .

2.2.4 Relaxation des positions atomiques

Comme nous l'avons précisé dans la section 1.6 du chapitre précédent, la résultante des forces subies par chaque atome peut être déterminée à l'aide du théorème de Hellmann-Feynman [60]. Il est donc possible de modifier les positions atomiques de telle sorte que l'énergie totale du système diminue⁶. Dans le cas des phases cristallines simples étudiées dans la section 2.3, les atomes ont été relaxés par un algorithme de type Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [61] implémenté dans *Abinit* de telle sorte que l'amplitude de la résultante des forces subies par chaque atome soit inférieure à 10^{-4} Ha/(bohr.atome). Pour ces phases oxyde simples, la relaxation des positions atomiques est couplée à la relaxation de la taille et de la forme de la cellule, rendue possible par la prise en compte du groupe d'espace dans *Abinit*. En effet, comme nous l'avons mentionné rapidement dans la note de

⁶Rappelons que l'énergie de l'état fondamental est obtenue par la DFT pour un ensemble de positions atomiques fixes; la relaxation des atomes ne peut être effectuée que lorsque le gaz électronique est dans son état fondamental.

bas de page numéro 17 du chapitre 1, l'énergie du système peut être diminuée en relaxant en plus des positions ioniques la géométrie de la maille ou de la cellule c'est à dire sa forme et ses dimensions. En pratique, la relaxation complète des positions ioniques et de la géométrie de la structure ne sont valables que pour des mailles cristallines dont la symétrie est parfaitement définie c'est à dire pour lesquelles *Abinit* reconnaît le groupe d'espace. C'est pourquoi à partir de la section 2.4 seules les positions atomiques sont relaxées, la taille et la forme des cellules sont des paramètres constants.

2.3 Validation des pseudopotentiels PAW

Dans cette partie nous présentons les calculs concernant les propriétés structurales des phases cristallines α and κ -Al₂O₃, les polymorphes basse pression de la zirconite ZrO₂ et la structure bixbyite de l'oxyde d'yttrium Y₂O₃ pour démontrer la transférabilité des pseudopotentiels que nous avons présentés dans la section 2.2.2.

Nous avons calculé pour chaque phase les paramètres de maille et les positions ioniques relaxées (on utilise la notation de Wyckoff [90] des positions ioniques dans une maille cristalline) à l'aide d'un algorithme de type Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [61] implémenté dans *Abinit*. Nous avons de plus affiné l'énergie de l'état fondamental E de chaque structure en fonction du volume de la maille cristalline V à l'aide d'une équation d'état de Murnaghan : [91]

$$E(V) = E_0 + \left(\frac{B_0 V}{B'_0} \right) \left(\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (2.6)$$

avec

$$B'_0 = \left(\frac{dB_0}{dP} \right)_{(P=0)}, \quad (2.7)$$

ce qui permet d'obtenir le volume d'équilibre V_0 et le module d'élasticité B_0 ; P est la pression. Dans ce cas, seuls les paramètres de maille évoluent et on fixe les positions internes des atomes aux valeurs déterminées après relaxation par la méthode BFGS.

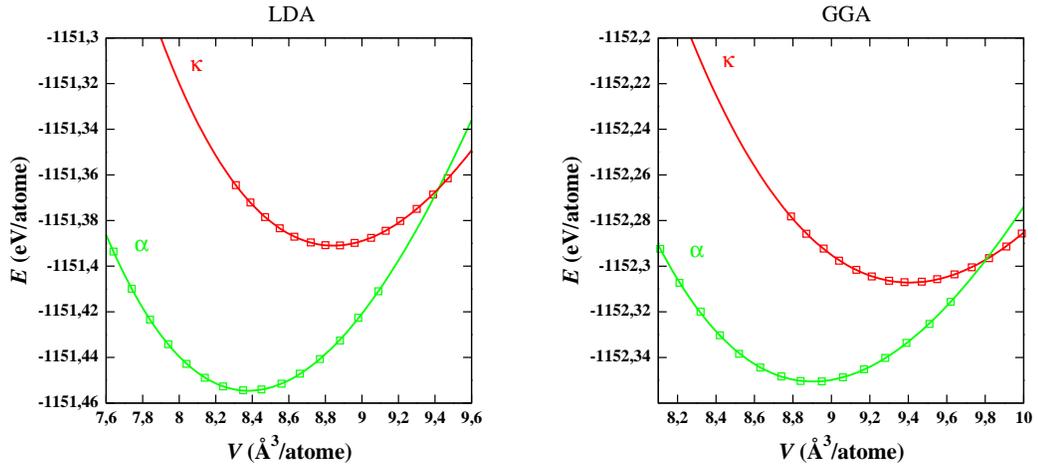


FIG. 2.9 – Représentation de E en fonction de V (carrés) et de l’affinement par l’équation d’état de Murnaghan (courbe) pour les phases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans le cadre de la LDA (gauche) et de la GGA (droite).

La phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (aussi connue sous le nom de corindon) est le polymorphe de l’oxyde d’aluminium le plus stable thermodynamiquement parlant à basse pression. Cette phase a été énormément mise à profit pour la croissance de films minces épitaxiés en particulier sur les familles de plans (0001) ‘*C-cut*’ et (10 $\bar{1}2$) ‘*R-cut*’. Son groupe d’espace est $R\bar{3}c$ et sa structure cristalline peut être soit représentée par une maille primitive rhomboédrique contenant 10 atomes (2 unités moléculaires Al_2O_3) soit par une maille conventionnelle hexagonale contenant 30 atomes (6 unités moléculaires Al_2O_3). La maille cristalline hexagonale conventionnelle est formée de 6 plans d’oxygène organisés dans un empilement compact ...*ABABAB*... dans la direction c , les ions aluminium occupant 2/3 des sites octaédriques. Dans nos calculs nous avons choisi la position initiale de chaque atome dans la maille rhomboédrique d’après les positions expérimentales proposées par Wyckoff. [90] Les paramètres de la maille hexagonale, \mathbf{a}_{h1} , \mathbf{a}_{h2} et \mathbf{c}_h , sont déduits de ceux de la maille

	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$				$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$		
	a_{rh}	α_{rh}	a_h	c_h	a_0	b_0/a_0	c_0/a_0
LDA [†]	5.114	54.952	4.717	12.987	4.836	1.711	1.835
GGA [†]	5.214	54.942	4.808	13.241	4.912	1.707	1.855
LDA ^[81]			4.714	12.861			
GGA ^[81]			4.792	13.077			
LDA ^[98]			4.767	12.969			
GGA ^[88]			4.813	13.131			
Emp. ^[99]			4.773	12.990			
Exp. ^[97]			4.7589	12.991			
Exp. ^[100]			4.760	12.993			
Exp. ^[90]	5.128	55.333	4.7628	13.0032			
LDA ^[96]					4.804	1.7137	1.8435
Emp. ^[94]					4.770	1.731	1.874
Exp. ^[101]					4.8340	1.719	1.8480
Exp. ^[92]					4.69	1.744	1.891

TAB. 2.1 – Paramètres relaxés des mailles rhomboédrique et hexagonale de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de la maille orthorhombique de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Å), comparaison avec des résultats de la littérature ; α_{rh} est l’angle de la maille rhomboédrique (degrés).

rhomboédrique, \mathbf{a}_{rh1} , \mathbf{a}_{rh2} et \mathbf{a}_{rh3} , par les relations suivantes : [97]

$$\mathbf{a}_{\text{h1}} = \mathbf{a}_{\text{rh1}} - \mathbf{a}_{\text{rh2}} \quad (2.8)$$

$$\mathbf{a}_{\text{h2}} = \mathbf{a}_{\text{rh2}} - \mathbf{a}_{\text{rh3}} \quad (2.9)$$

$$\mathbf{c}_{\text{h}} = \mathbf{a}_{\text{rh1}} + \mathbf{a}_{\text{rh2}} + \mathbf{a}_{\text{rh3}} \quad (2.10)$$

avec $a_{\text{rh}} = |\mathbf{a}_{\text{rh1}}| = |\mathbf{a}_{\text{rh2}}| = |\mathbf{a}_{\text{rh3}}|$, $a_{\text{h}} = |\mathbf{a}_{\text{h1}}| = |\mathbf{a}_{\text{h2}}|$ et $c_{\text{h}} = |\mathbf{c}_{\text{h}}|$.

L’alumine peut exister sous forme de deux autres polymorphes métastables à basse pression : les phases κ et γ ; par souci de simplicité on s’intéresse uniquement à $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans la suite de ce travail. Cette phase peut être synthétisée par CVD et, à cause de sa dureté, est employée comme revêtement de surface pour les outils de coupe. [175] La structure cristalline de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ est orthorhombique, de groupe d’espace $Pna2_1$, avec 40 atomes (8 unités moléculaires Al_2O_3) dans la maille primitive. [92] Il y a quatre plans d’oxygène par maille, organisés dans un empilement de type $\dots ABCABCABC\dots$, dans lequel les atomes d’alumi-

nium occupent des sites tétraédriques ou des sites octaédriques. [93] La proportion d'atomes *Al* répartis sur ces deux sites n'est pas clairement établie. En effet, Belonoshko *et coll.* [94] ont proposé un modèle dans lequel, de façon analogue à la structure α - Al_2O_3 , 2/3 des sites octaédriques sont occupés par des atomes d'aluminium tandis que, d'après les études théoriques de Yourdshahyan *et coll.*, la structure la plus stable est une des neufs configurations possibles pour lesquelles les atomes d'aluminium sont exclusivement dans des sites octaédriques. [95, 96] Par souci de simplicité et de clarté nous avons choisi comme positions de départ les coordonnées réduites expérimentales proposées par Smrcok *et coll.* à l'issu d'un affinement de Rietveld. [101] Par suite, tous les ions sont en position $4a$ avec les coordonnées (x_1, y_1, z_1) pour Al et (x_2, y_2, z_2) pour O avec les opérations de symétrie $(x, y, z; -x, -y, z + 1/2; x + 1/2, -y + 1/2, z; -x + 1/2, y + 1/2, z + 1/2)$.

Les paramètres relaxés des mailles rhomboédrique et hexagonale de α - Al_2O_3 ainsi que ceux de la maille orthorhombique de κ - Al_2O_3 sont résumés dans le tableau 2.1. Les paramètres de maille de la phase orthorhombique κ - Al_2O_3 sont notés a_0 , b_0 et c_0 . Les courbes $E(V)$ de ces deux polymorphes sont présentées sur la figure 2.9 pour les fonctionnelles LDA (gauche) et GGA (droite); les paramètres affinés des équations d'état de Murnaghan sont récapitulés dans le tableau 2.2. On remarque immédiatement que notre approche *ab initio* reproduit fidèlement la stabilité relative de ces phases puisque à basse pression la phase métastable κ - Al_2O_3 se transforme en α - Al_2O_3 à partir de 1000 K. [94]

On s'intéresse ensuite à l'oxyde de zirconium, un matériau important pour ses nombreuses applications en optique, mécanique et revêtements thermiques. Nous considérons les phases basse pression de la stœchiométrie ZrO_2 . De 0 à 1400 K, ZrO_2 est stable sous forme monoclinique ('m'; cette phase est couramment appelée baddelélite) de groupe d'espace $P2_1/c$; [105] entre 1400 et 2650 K, la phase stable est de géométrie tétragonale ('t'), de groupe d'espace $P4_2/nmc$; [106] finalement au-delà de 2650 K et jusqu'à son point de fusion, sa maille cristalline stable est de géométrie cubique ('c'), de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. [107] Nous décrivons ces trois phases par leur maille conventionnelle contenant chacune 12 atomes (4 unités

	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$			$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$		
	V_0	B_0	B'_0	V_0	B_0	B'_0
LDA [†]	8.38	260	4	8.84	239	4.3
GGA [†]	8.90	223	4.2	9.4	206	4.4
LDA ^[98]	8.51	244	4.305			
GGA ^[98]		246				
LDA ^[81]		239				
LDA ^[102]	8.36	257	4.05			
Exp. ^[103]	8.53	254.4	4.275			
LDA ^[93]				8.801	251.8	
Emp. ^[94]	8.36	259.5		8.802	229.2	
Exp. ^[104]				8.977		

TAB. 2.2 – Paramètres de l’équation d’état de Murnaghan, V_0 ($\text{\AA}^3/\text{atome}$), B_0 (GPa) et B'_0 , pour $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ en LDA et GGA ; comparaison avec des données de la littérature.

moléculaires ZrO_2).

Les paramètres de maille relaxés de ces phases sont présentés dans le tableau 2.3.

Le tableau 2.4 présente les paramètres affinés de l’équation d’état de Murnaghan pour chaque phase dont les courbes représentatives $E(V)$ sont présentées sur la figure 2.10 pour les fonctionnelles LDA (gauche) et GGA (droite). Nos calculs reproduisent parfaitement la stabilité relative de ces phases en LDA comme en GGA et les paramètres affinés sont en excellent accord avec les résultats de la littérature.

Nous décrivons finalement les propriétés structurales de la phase bixbyite de Y_2O_3 , de géométrie cubique centrée et de groupe d’espace $Ia\bar{3}$. Cette structure peut être décrite par une maille cubique conventionnelle contenant 80 atomes et de paramètre de maille $a = 10.604 \text{ \AA}$ [90] ou par une maille primitive de 40 atomes et de paramètre de maille $a' = a\sqrt{3}/2$. Dans cette étude, nous avons considéré la maille primitive qui présente deux sites non équivalents pour les atomes Y ; un site $8a$ pour Y_I de coordonnées $(1/4, 1/4, 1/4)$ et un site $24d$ pour Y_{II} de coordonnées $(u, 0, 1/4)$. Les atomes d’oxygène sont en position $48e$ de coordonnées (x, y, z) . Le tableau 2.5 présente les paramètres affinés de l’équation de Murnaghan, le pa-

	<i>m</i>			
	<i>a</i>	<i>b/a</i>	<i>c/a</i>	β
LDA †	5.085	1.020	1.025	99.31
GGA †	5.191	1.008	1.030	99.22
LSDA [84]	5.136	1.020	1.029	99.43
GGA [84]	5.235	1.012	1.034	99.64
GGA [88]	5.14	1.021	1.025	99.43
GGA [108]	5.19	1.0116	1.031	
Exp. [107] pour <i>m</i>	5.1505	1.0119	1.0317	99.230
	<i>t</i>			<i>c</i>
	<i>a</i>	<i>c/a</i>	<i>d_z</i>	<i>a</i>
LDA †	5.046	1.029	0.049	5.02
GGA †	5.104	1.020	0.050	5.11
LSDA [84]	5.086	1.013	0.040	5.082
GGA [84]	5.167	1.025	0.051	5.164
GGA [88]			0.044	
GGA [108]	5.105	1.028	0.057	
Exp. [106] pour <i>t</i> et [90] pour <i>c</i>	5.15	1.02	0.065	5.07

TAB. 2.3 – Paramètres de maille relaxés des phases *m*-, *t*- et *c*-ZrO₂ (Å), comparaison avec des résultats de la littérature; β est l’angle de la phase monoclinique (degrés) et d_z est la distorsion tétragonale des atomes d’oxygène dans la direction **c**.

paramètre de maille relaxé et les positions internes de Y_{II} et O.

L’ensemble de toute cette étude démontre clairement la capacité de nos pseudopotentiels à reproduire les propriétés structurales des phases simples à la base de nos systèmes d’interfaces. Les résultats obtenus sur les paramètres de maille théoriques relaxés démontrent une bonne cohérence vis à vis des résultats de la littérature théorique et expérimentale. On vérifie en particulier et de façon presque systématique une sous-estimation (respectivement une sur-estimation) des paramètres de maille théoriques relaxés par rapport aux paramètres expérimentaux dans le cadre de la LDA (respectivement de la GGA) pour l’ensemble des six phases cristallines modélisées. Cette tendance, très connue dans la littérature, est particulièrement bien illustrée par les travaux de Filippi *et coll.* qui présentent une comparaison des paramètres de maille théoriques de Si, Ge et GaAs en fonction de l’approximation utilisée pour la fonctionnelle d’échange-corrélation. [109]

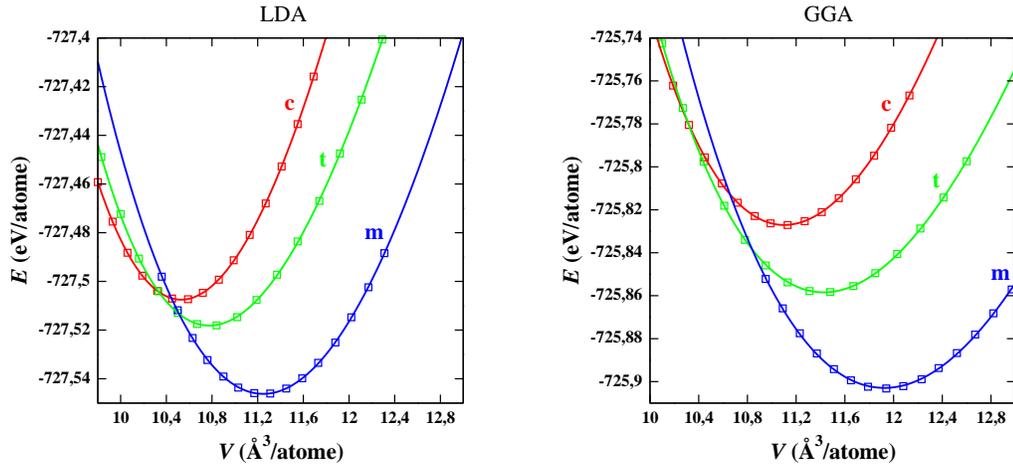


FIG. 2.10 – Représentation de E en fonction de V (carrés) et de l’affinement par l’équation d’état de Murnaghan (courbe) pour les phases ‘m’, ‘t’ et ‘c’ de ZrO_2 dans le cadre de la LDA (gauche) et de la GGA (droite).

Dans la prochaine section, nous présentons d’abord les cellules élémentaires modèles utilisées pour simuler la surface libre (0001) de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ainsi que les surfaces libres (100) et (111) de YSZ. Nous exposons ensuite la démarche suivie pour construire une supercellule modèle de chaque interface expérimentale. Nous détaillons enfin la méthode de calcul des énergies des interfaces (1), (2) et (3) à partir de ces supercellules pour aboutir à une discussion sur ces résultats originaux.

2.4 Énergies des interfaces (1), (2) et (3)

Afin de calculer les énergies des interfaces (1), (2) et (3) nous avons construit des supercellules pour modéliser chacune d’entre elles à l’échelle atomique. Une supercellule d’interface correspond en fait à l’association de deux supercellules : une modélisant le substrat $(0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ et une autre modélisant une des couches épitaxiées $(100)_{\text{YSZ}}$ ou $(111)_{\text{YSZ}}$. Les supercellules d’interfaces sont des parallélépipèdes définis de telle sorte que l’interface modélisée soit un plan perpendiculaire à la direction z . Cependant, avant de proposer une supercellule modèle pour chaque interface expérimentale, nous allons définir des cellules élémentaires à la base des supercellules du substrat et des couches. Ces cellules seront reproduites dans le plan

	LDA †			LDA [89]		
	<i>m</i>	<i>t</i>	<i>c</i>	<i>m</i>	<i>t</i>	<i>c</i>
V_0	11.25	10.78	10.53	11.68	11.13	10.91
B_0	203	225	273	185	197	268
B'_0	2.4	4.7	4.3	1.8	5.0	3.6
	GGA †			GGA [108]		
	<i>m</i>	<i>t</i>	<i>c</i>	<i>m</i>	<i>t</i>	<i>c</i>
V_0	11.92	11.42	11.10	12	11.4	11.13
B_0	182	192	238	218.26	226.08	236.57
B'_0	3.7	4.5	4.2	4.12	3.81	4.06
Expérience						
	<i>m</i>	<i>t</i>	<i>c</i>			
V_0	11.74 [107]	11.64 [106]	10.86 [90]			
B_0	95-185 [110]	190-185 [111,112]	194-220 [113-115]			
			190 [116]			
B'_0	4-5 ^a					

TAB. 2.4 – Paramètres de l'équation d'état de Murnaghan, V_0 ($\text{\AA}^3/\text{atome}$), B_0 (GPa) et B'_0 pour les phases m-, t-, et c-ZrO₂; comparaison avec des résultats de la littérature.

(x,y) et solidarisées dans la direction z pour définir chaque supercellule modèle d'interface. La validité physique de chaque cellule élémentaire est vérifiée par l'étude des énergies des surfaces libres correspondantes : $(0001)_{\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3}$, $(100)_{\text{YSZ}}$ et $(111)_{\text{YSZ}}$.

Nous introduisons à présent les cellules élémentaires modèles et les énergies des surfaces libres $(0001)_{\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3}$, $(100)_{\text{YSZ}}$ et $(111)_{\text{YSZ}}$ qui leur sont associées.

	<i>a</i>	V_0	B_0	B'_0	Y_{II}	O
					$-u$	(x, y, z)
LDA †	10.481	14.31	160	4.4	0.0326	(0.3904,0.1512,0.3798)
GGA †	10.662	15.15	140	4.5	0.0327	(0.3906,0.1516,0.3799)
LDA [89]	10.483		143	3.9	0.0327	(0.3905,0.1518,0.3803)
Exp. [90]	10.604				0.0314	(0.3890,0.1500,0.3770)

TAB. 2.5 – Paramètre de maille relaxé a (\AA); paramètre de l'équation d'état de Murnaghan, V_0 ($\text{\AA}^3/\text{atome}$), B_0 (GPa) et B'_0 ; coordonnées relaxées de Wyckoff de Y_{II} et O pour la structure bixbyite de Y_2O_3 ; comparaison avec d'autres résultats de la littérature.

2.4.1 Cellules élémentaires et énergie de la surface libre $(0001)_{\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3}$

Plusieurs études théoriques concernant les calculs des énergies des surfaces stœchiométriques et non stœchiométriques de $(0001)_{\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3}$ ont été rapportées dans la littérature. [99, 117–122] Dans notre étude nous focalisons notre attention sur la surface stœchiométrique de $(0001)_{\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3}$; ce choix n'est pas restrictif car il a été démontré que cette surface, terminée par un plan d'atomes d'aluminium, est la plus stable dans un très large intervalle de P_{O_2} . [119, 123] De plus, de précédentes études *ab initio* [81] ont montré qu'une épaisseur de vide de 10 Å est suffisante ce qui permet de s'affranchir d'une étude de convergence de $\gamma_{(0001)}$ en fonction de l'épaisseur de vide. Nous avons cependant étudié la convergence de $\gamma_{(0001)}$ en fonction de l'épaisseur de solide N soit 9, 12, 15 et 18 couches atomiques.

N	Unrelaxed †		Relaxed †		Relaxed [81]	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
9	4.14	3.63	2.08	1.64	2.02	1.50
12	4.22	3.69	2.14	1.71		
15	4.26	3.73	2.12	1.72	2.12	1.59
18	4.26	3.73	2.12	1.72		
21					2.12	1.59
27					2.12	1.59

TAB. 2.6 – Calcul de l'énergie de surface libre non relaxée et relaxée de $(0001)_{\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3}$, $\gamma_{(0001)}$ (J/m^2), en fonction de N pour $N = 9, 12, 15, 18$ couches atomiques.

En première approximation on souhaiterait mettre en application la méthode simple de calcul de l'énergie de surface libre introduite dans la section 2.2.1 de ce chapitre. Cependant, Boettger a démontré que cette méthode est susceptible de produire des résultats inexacts car à la dépendance de $\gamma_{(hkl)}$ en fonction de N s'ajoute la dépendance de ΔE_{slab} , en fonction de N . Cet auteur a donc proposé la méthode suivante pour déterminer $\gamma_{(hkl)}$ [124] :

$$\gamma_{(hkl)}(N) = \frac{E_{slab}(N) - \frac{N}{\Delta N} \Delta E_{slab}(N')}{S} \quad (2.11)$$

$$\Delta E_{slab}(N') = E_{slab}(N') - E_{slab}(N' - \Delta N) \quad (2.12)$$

avec N' le nombre de couches pour lequel la valeur de $\Delta E_{\text{'slab'}}$ est suffisamment convergée de telle sorte que $\gamma_{(hkl)}$ soit uniquement une fonction de N . Ainsi, dans cette approche, le terme $\Delta E_{\text{'bulk'}}(N)$ de l'équation (2.4) est remplacé par $\Delta E_{\text{'slab'}}(N')$ dans l'équation (2.11), ce qui réduit l'étude de la convergence de $\gamma_{(hkl)}$ en fonction de N à des calculs sur des 'slabs'. Par souci de comparaison avec de précédents résultats *ab initio* sur le système $(0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$, [81] nous avons utilisé la méthode de Boettger pour déterminer l'énergie de cette surface libre.

Les résultats de cette étude, présentés dans le tableau 2.6, sont en excellent accord avec ceux de Siegel. [81] On peut remarquer une différence absolue proche de 2 J/m² entre les énergies des surfaces libres relaxées et non relaxées. Ce résultat est la conséquence de la relaxation des plans atomiques de la surface (0001) de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans la direction z . Le tableau 2.7 présente la relaxation moyenne des plans du 'slab' dans la direction z par rapport à leur position de référence dans le 'bulk'. Nous avons déterminé, de façon cohérente avec les précédentes études *ab initio*, que la relaxation du plan Al en surface du 'slab' est proche de 80% ce qui induit la formation d'une hybridation de type sp^2 caractéristique de cette surface libre. Cette importante modification de la configuration atomique au voisinage de la surface libre induit une augmentation importante de la densité électronique conduisant à une énergie de surface plus faible dans le cas relaxé que dans le cas non relaxé. Notre étude démontre que au moins 15 couches atomiques sont nécessaires pour faire converger correctement $\gamma_{(0001)}$ mais on observe cependant des résultats raisonnables pour une épaisseur de 9 couches atomiques. Ce résultat est très intéressant puisqu'il offre la possibilité de limiter le nombre d'atomes pour modéliser un substrat $(0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ dans la direction z d'une supercellule modèle; nous verrons dans la suite de ce travail que le compromis qualité physique - efficacité des calculs a été particulièrement délicat à déterminer pour des raisons intrinsèques à notre système.

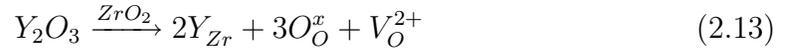
Nous introduisons à présent les cellules élémentaires modèles de la phase YSZ permettant de définir les surfaces libres $(100)_{\text{YSZ}}$ et $(111)_{\text{YSZ}}$ pour en déduire les énergies correspondantes.

	LDA †				GGA †				LDA [81]
	9	12	15	18	9	12	15	18	15
<i>Al – O</i>	-87	-84	-83	-83	-93	-83	-84	-85	-83
<i>O – Al</i>	5	5	5	5	4	6	6	6	3
<i>Al – Al</i>	-52	-44	-44	-46	-51	-46	-51	-45	-46
<i>Al – O</i>	23	20	18	19	24	21	21	22	19
<i>O – Al</i>	23	6	5	4	24	6	5	6	4

TAB. 2.7 – Relaxation moyenne des plans atomiques dans la direction [001] de α - Al_2O_3 exprimée en pourcentage des distances de référence entre les plans du ‘*bulk*’ pour $N = 9, 12, 15, 18$ couches atomiques.

2.4.2 Cellules élémentaires et énergies des surfaces libres (100)_{YSZ} et (111)_{YSZ} de YSZ

Nous considérons maintenant les surfaces libres (100) et (111) de YSZ. Nous avons suivi la démarche proposée par Stapper *et coll.* [89] et Ballabio *et coll.* [76] pour construire des structures de ‘*bulk*’ et de ‘*slab*’. La phase YSZ est une solution solide de Y_2O_3 dans ZrO_2 , de groupe d’espace $Fm\bar{3}m$ (comme *c*- ZrO_2). La substitution des atomes Zr par les atomes Y s’accompagne d’une création de lacunes d’oxygène comme le montre l’équation bilan suivante :



ce qui implique que pour deux atomes d’yttrium en substitution sur le sous réseau des atomes de zirconium une lacune d’oxygène V_O^{2+} est créée pour maintenir la neutralité électronique du cristal.

La construction de cellules élémentaires modèles pour cette phase dépend de deux paramètres :

- (i) La taille de la cellule doit être assez importante pour simuler correctement la répartition des atomes Y (qui substituent des atomes du sous réseau Zr) et des lacunes d’oxygène (V_O^{2+}) pour un pourcentage de dopage molaire donné en Y_2O_3 .
- (ii) L’énergie de l’état fondamental dépend de la position relative des atomes Y et des lacunes V_O^{2+} ce qui implique que leur répartition ne peut pas être choisie de

manière aléatoire. La répartition optimale des atomes Y et des lacunes d'oxygène dépend de la composition chimique c'est à dire du taux de dopage. Les travaux théoriques de Stapper *et coll.* ont montré en particulier, que pour un taux de dopage égal à 14% molaire en Y_2O_3 , la configuration la plus stable est celle pour laquelle les lacunes d'oxygène sont en position de second plus proche voisin par rapport aux atomes Y. [89]

Nous avons choisi un taux de dopage de 10% molaire par souci de cohérence avec les travaux de Bachelet *et coll.* [23] Ce taux de dopage étant relativement proche de celui pris en compte dans les travaux de Stapper *et coll.* [89], nous avons construit les cellules élémentaires modèles de la phase YSZ en appliquant la même démarche que celle introduite par ces auteurs. Par conséquent, les positions des atomes Y et des lacunes d'oxygène sont choisies de telle sorte que deux lacunes ne puissent pas se trouver plus proches l'une de l'autre que troisième plus proches voisines; deux atomes Y peuvent être plus proches voisins mais un atome Y ne peut pas se trouver à moins d'une position de second plus proche voisin d'une lacune d'oxygène. La cellule représentant le '*bulk*' de YSZ pour la surface $(100)_{\text{YSZ}}$ est composée de 4 plans (Zr, Y_{Zr}) et 5 couches atomiques (O, V_O^{2+}) dans la direction $[100]$ ($N = 9$), pour un total de 93 atomes (26 Zr, 61 O, 6 Y_{Zr} et 3 V_O^{2+}). Les dimensions de cette cellule sont $\delta x = \delta y = \delta z = 2a_{\text{YSZ}}$, pour lesquelles le paramètre de maille est déduit de la relation expérimentale établie par Pascual et Dúran, [125] $a_{\text{YSZ}} = a_0 + 0.003x$, avec x le pourcentage molaire en Y_2O_3 . En prenant pour a_0 les valeurs du tableau 2.3 et en choisissant $x = 0.1$, nous obtenons $a_{\text{YSZ}} = 5.05 \text{ \AA}$ et $a_{\text{YSZ}} = 5.14 \text{ \AA}$ pour les fonctionnelles LDA et GGA respectivement. La cellule représentant le '*bulk*' de la surface $(111)_{\text{YSZ}}$ est construite avec 3 plans atomiques (Zr, Y_{Zr}) et 6 plans atomiques (O, V_O^{2+}) dans la direction $[111]$ ($N = 9$) pour un total de 140 atomes (40 Zr, 92 O, 8 Y_{Zr} et 4 V_O^{2+}). Les dimensions de la cellule sont $\delta x = 2\sqrt{2}a_{\text{YSZ}}$, $\delta y = 2\sqrt{3/2}a_{\text{YSZ}}$ et $\delta z = \sqrt{3}a_{\text{YSZ}}$. Les valeurs de a_{YSZ} sont bien entendu identiques au cas précédent. A partir de ces cellules de '*bulk*' nous avons déduit des '*slabs*' en introduisant une couche de vide de 10 \AA dans la direction z . De manière cohérente avec le '*slab*' définissant la surface libre $(0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ nous choisissons dans ce cas aussi

Unrelaxed			
$\gamma_{(100)}$		$\gamma_{(111)}$	
LDA	GGA	LDA	GGA
2.79 †	2.26 †	1.30 †	0.93 †
Relaxed			
$\gamma_{(100)}$		$\gamma_{(111)}$	
LDA	GGA	LDA	GGA
1.71 †	1.07 †	1.17 †	0.75 †
1.75 [76]		1.04 [76]	

TAB. 2.8 – Energies des surfaces libres de YSZ, $\gamma_{(100)}$ et $\gamma_{(111)}$, non relaxées et relaxées (J/m^2).

des surfaces stœchiométriques ce qui implique que les cellules sont terminées par un plan d’oxygène. Cependant, dans le cas de la cellule $(100)_{\text{YSZ}}$, cette hypothèse implique que la moitié des atomes de chaque surface libre du ‘*slab*’ soit supprimée. Nous avons placé une lacune d’oxygène au niveau de chaque surface libre. Les énergies des surfaces libres (100) et (111) de YSZ, calculées en appliquant l’équation (2.4), sont présentées dans le tableau 2.8 ; les aires des surfaces libres $(100)_{\text{YSZ}}$ et $(111)_{\text{YSZ}}$ sont respectivement $S = 8a_{\text{YSZ}}^2$ and $S = 8\sqrt{3}a_{\text{YSZ}}^2$.

Nous trouvons un très bon accord entre nos résultats et ceux de Ballabio *et coll.* pour la valeur relaxée de $\gamma_{(100)}$, mais on observe une petite différence pour $\gamma_{(111)}$; ce résultat peut s’interpréter simplement par la différence entre les méthodes utilisées pour relaxer les structures : BFGS dans notre cas (seules les positions atomiques sont relaxées) et une combinaison entre la dynamique moléculaire à température finie de type Car-Parinello [47] (pour relaxer les positions atomiques) et la méthode BFGS (pour optimiser la géométrie des cellules) dans la référence [76]. Plus important cependant, on remarque une différence non négligeable entre les énergies des surfaces libres relaxées et non relaxées : $\sim 1.2 \text{ J}/\text{m}^2$ pour $\gamma_{(100)}$ et $\sim 0.2 \text{ J}/\text{m}^2$ pour $\gamma_{(111)}$, avec une relaxation moyenne du plan d’oxygène de surface de l’ordre de $\sim 25\%$ et $\sim 8\%$, respectivement. Cette tendance est cohérente avec la nature même des surfaces libres puisque la surface (111) qui correspond à une famille de plans beaucoup plus denses que celle de la surface (100) est moins susceptible de relaxer.

Nous considérons maintenant les supercellules modèles des interfaces (1), (2) et (3) du système $\{\text{YSZ}||(\text{0001})_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}\}$, construites à partir des cellules élémentaires introduites dans les sections précédentes.

2.4.3 Supercellules modèles des interfaces (1), (2) et (3)

La construction des supercellules modèles des interfaces (1), (2) et (3) implique d’assembler plusieurs cellules élémentaires dans le plan (x,y) de façon à minimiser la différence de paramètre de maille au niveau de l’interface. Il convient de construire une supercellule dont le nombre d’atomes ne soit pas trop élevé de telle sorte que les calculs soient réalisables. Cependant, les structures doivent être assez larges dans le plan (x,y) pour que le désaccord de paramètre de maille entre la supercellule modélisant la couche et la supercellule modélisant le substrat ne dépasse pas quelques pourcents dans la direction x comme dans la direction y .

En pratique, maintenir la différence de paramètre de maille en dessous de quelques pourcents implique de construire des supercellules contenant jusqu’à plus de 600 atomes pour une épaisseur de 15 couches atomiques pour le substrat ce qui conduit à des calculs *ab initio* bien trop ‘gourmands’ en mémoire et en temps. Afin de réduire la taille de chaque supercellule modèle nous avons choisi de fixer l’épaisseur du substrat $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à 9 couches atomiques dans la direction z . Bien que l’énergie de surface libre $\gamma_{(0001)}$ ne soit pas totalement convergée dans ce cas (cf tableau 2.6) on peut considérer que cette épaisseur est tout de même suffisante pour simuler correctement le substrat dans notre modèle. En pratique, il ne faut pas oublier que nous allons comparer les énergies d’interfaces calculées à partir de supercellules modèles dont l’épaisseur de substrat est la même ce qui signifie que les erreurs systématiques sur l’énergie de chaque structure ne change en rien leur comparaison au bout du compte. Les détails concernant la géométrie des trois systèmes sont donnés dans le tableau 2.9; dans tous les cas les désaccords des paramètres de maille sont inférieurs à $\sim 4\%$ ce qui est très raisonnable. La distance entre la couche et le substrat dans la direction z a été fixée en supposant que le plan d’oxygène de surface de YSZ puisse être positionné où le plan d’oxygène de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se serait

(1)	$N_{cx} = 3$	$N_{cy} = 1$	$n_a = 519$
	$N_{sx} = 4$	$N_{sy} = 2$	
	$\epsilon_{cx} = 3.93$	$\epsilon_{cy} = -3.30$	
	$\epsilon_{sx} = -3.64$	$\epsilon_{sy} = 3.53$	
(2)	$N_{cx} = 1$	$N_{cy} = 3$	$n_a = 519$
	$N_{sx} = 2$	$N_{sy} = 4$	
	$\epsilon_{cx} = -3.30$	$\epsilon_{cy} = 3.93$	
	$\epsilon_{sx} = 3.53$	$\epsilon_{sy} = -3.64$	
(3)	$N_{cx} = 1$	$N_{cy} = 2$	$n_a = 550$
	$N_{sx} = 3$	$N_{sy} = 3$	
	$\epsilon_{cx} = -0.45$	$\epsilon_{cy} = -0.46$	
	$\epsilon_{sx} = 0.46$	$\epsilon_{sy} = 0.47$	

TAB. 2.9 – Désaccords des paramètres de maille ϵ par rapport aux paramètres de référence des ‘*bulks*’ (%) et nombre total d’atomes n_a pour chaque modèle d’interface. N_{cx} et N_{sx} , N_{cy} et N_{sy} , correspondent respectivement au nombre de cellules de couche et de substrat dans les directions x et y .

trouvé dans le cas d’une structure ‘*bulk*’.

La figure 2.11 introduit une représentation schématique des orientations relatives de la couche YSZ et du substrat $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour chaque interface (gauche) ainsi qu’un modèle de sphères dures représentant une vue latérale de chaque interface (droite).

Nous avons limité le nombre total d’ondes planes à prendre en compte dans le calcul en construisant les supercellules de telle sorte que leur répétition dans la direction z soit effectuée sans présence de vide. Le compromis entre la taille des supercellules modèles et le choix de cette géométrie particulière sont indispensables pour que la mémoire totale utilisée par le code et le temps de calcul ne soient pas trop élevés.

Nous verrons dans la suite de ce chapitre la contrainte particulière imposée par ce choix sur notre démarche de calcul et de comparaison des énergies d’interfaces $\gamma_{\text{int}(1)}$, $\gamma_{\text{int}(2)}$ et $\gamma_{\text{int}(3)}$. Dans la prochaine section, nous introduisons la méthode de calcul des énergies des interfaces (1), (2) et (3).

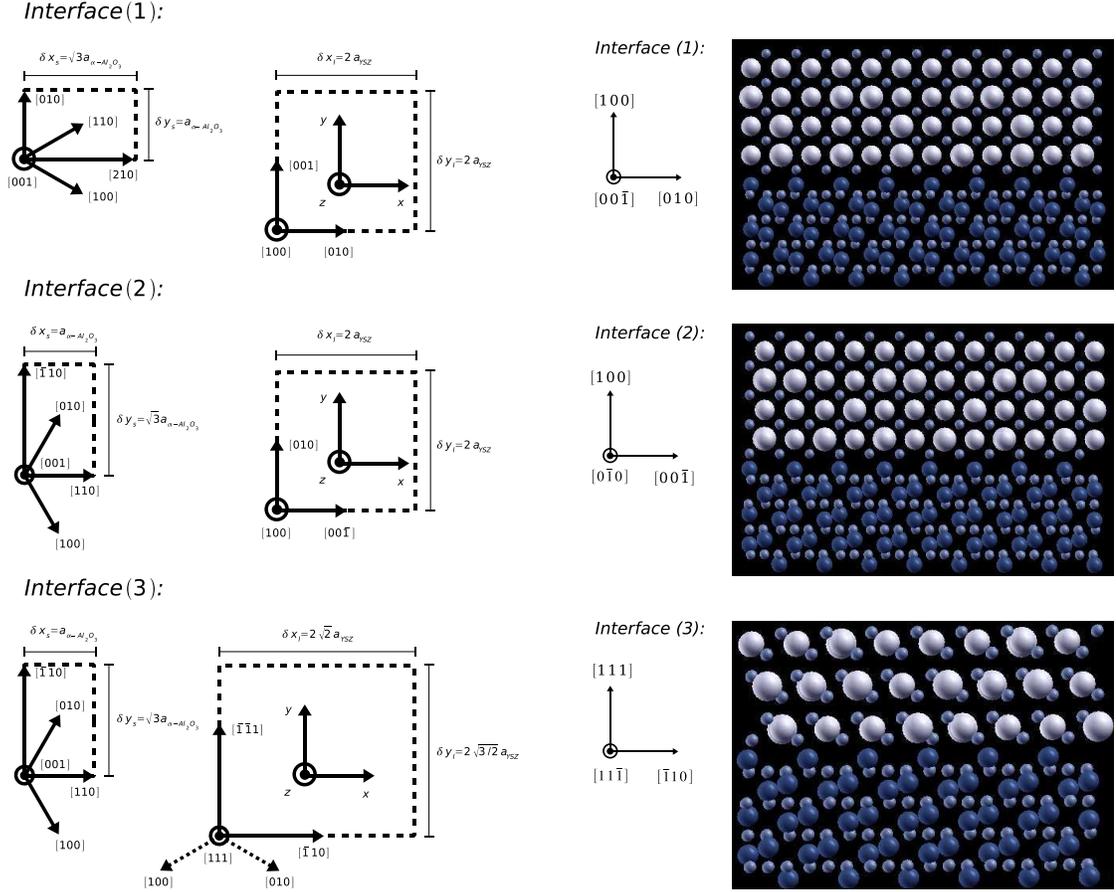


FIG. 2.11 – Gauche : orientations cristallographiques relatives et dimensions des cellules élémentaires $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et YSZ (en pointillés) dans les directions x et y pour chaque interface modèle. Pour le modèle de l'interface (3), les orientations cristallographiques $[100]$ et $[010]$ de YSZ sont en dehors du plan (x,y) de l'interface et sont représentées en pointillés. Droite : vue latérale des supercellules des interfaces (1), (2) et (3). Les atomes Y et Zr sont en blanc, les atomes d'oxygène sont en bleu clair et les atomes d'aluminium sont en violet. Les directions cristallographiques sont celles de la phase YSZ.

2.4.4 Méthode de calcul des énergies des interfaces (1), (2) et (3)

L'énergie totale E_{int} d'une supercellule d'interface donnée peut être reliée au travail idéal d'adhésion entre la couche et le substrat W_{ad} :

$$W_{\text{ad}} = \frac{E_s + E_c - E_{\text{int}}}{S}, \quad (2.14)$$

avec E_s et E_c les énergies totales des supercellules modèles du substrat et de la couche et S l'aire de l'interface. W_{ad} peut s'exprimer en fonction des énergies d'interfaces et de surfaces avec :

$$W_{ad} = 2\gamma_s + 2\gamma_c - \gamma_{int} - \gamma_{int'}, \quad (2.15)$$

en notant $\gamma_s = \gamma_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} = \gamma_{(0001)}$, $\gamma_c = \gamma_{\text{YSZ}} = \gamma_{(100)}$ pour les interfaces (1) et (2) et $\gamma_c = \gamma_{\text{YSZ}} = \gamma_{(111)}$ pour l'interface (3); $\gamma_{int'}$ est l'énergie d'interface qui résulte de l'absence de vide dans la répétition périodique de chaque supercellule modèle dans la direction z . Les paramètres de l'équation (2.15) liés à la géométrie des supercellules sont schématisés sur la figure 2.12.

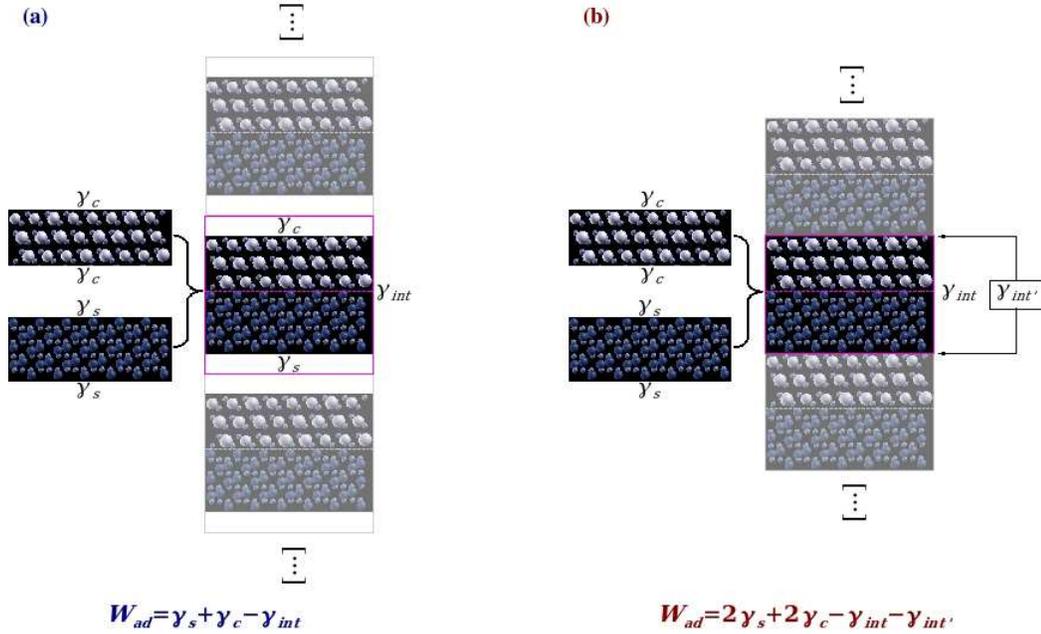


FIG. 2.12 – Illustration de la géométrie du système modèle et des énergies d'interfaces prises en compte : supercellule reproduite périodiquement dans la direction z (a) avec une couche de vide (b) sans couche de vide.

Notre démarche conduit à prendre en compte le terme $\gamma_{int'}$. Le problème est que cette quantité n'est pas déductible de nos résultats antérieurs et que son calcul direct imposerait d'utiliser une géométrie comme celle de gauche sur la figure 2.12

ce qui serait illogique vu que nous avons choisi de ne pas développer cette méthode pour $\gamma_{\text{int}(1)}$, $\gamma_{\text{int}(2)}$ et $\gamma_{\text{int}(3)}$. Nous proposons une idée très simple pour sortir de cette impasse. En effet on considère que l'énergie d'interface formée entre deux surfaces solides est au plus égale à la somme des énergies des surfaces libres associées soit :

$$\gamma_{\text{int}'} \leq \gamma_{(0001)} + \gamma_{\text{YSZ}}. \quad (2.16)$$

En combinant maintenant les équations (2.14), (2.15) et (2.16) on obtient une borne inférieure pour l'énergie d'interface :

$$\gamma_{\text{int}} \geq \frac{E_{\text{int}} - (E_s + E_c)}{S} + \gamma_{(0001)} + \gamma_{\text{YSZ}}. \quad (2.17)$$

et par extension avec l'équation (2.16) on peut borner un intervalle dans lequel se trouve la valeur de l'énergie d'interface :

$$\frac{E_{\text{int}} - (E_s + E_c)}{S} + \gamma_{(0001)} + \gamma_{\text{YSZ}} \leq \gamma_{\text{int}} \leq \gamma_{(0001)} + \gamma_{\text{YSZ}}. \quad (2.18)$$

La démarche que nous venons de présenter permet de comparer des intervalles de valeurs réelles afin de déterminer quelle interface est la plus stable du point de vue thermodynamique. Cependant, à cause des désaccords des paramètres de maille (cf. tableau 2.9), le substrat et les couches sont sous contrainte et les valeurs de γ_{YSZ} et $\gamma_{(0001)}$ doivent être recalculées en tenant compte de ces nouveaux paramètres géométriques ; ces grandeurs sont regroupées dans le tableau 2.10 de la prochaine section.

En pratique, le temps total de calcul a été limité en fixant la position de tous les atomes dans chaque supercellule. Par conséquent nous présenterons dans la suite de ce travail des énergies d'interfaces non relaxées. Ce choix est dans une certaine mesure imposé par la réalité pratique des calculs qui n'auraient sans doute pas aboutis en un temps raisonnable sans cette condition.

Nous avons rencontré de grandes difficultés pour faire converger l'énergie totale des supercellules dans le cas particulier de l'approximation GGA. Ce problème est

très probablement lié au positionnement relatif des atomes au niveau de chaque interface modèle. Notre démarche est de ce point de vue contraignante étant donné que nous avons choisi d’une part de fixer la position du plan d’oxygène inférieur de la couche modélisant la phase YSZ à la côte (selon la direction z normale au plan de l’interface) du plan d’oxygène de la phase $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ dans le cas d’une structure ‘*bulk*’ et d’autre part de fixer les positions atomiques. Par conséquent, l’interaction des densités électroniques peut être artificiellement contrainte (au moins localement) au niveau des interfaces. La fonctionnelle GGA étant intrinsèquement plus sensible aux fluctuations spatiales de la densité électronique, on peut comprendre que la relaxation des degrés de liberté électroniques soit plus délicate dans ces conditions. Cette tendance est plus prononcée pour les interfaces modèles (1) et (2) que pour l’interface (3). Cet effet est logique vu que l’interface (3) est d’une part favorisée cristallographiquement vis-à-vis des interfaces (1) et (2) [23] et que d’autre part les contraintes imposées aux paramètres de maille des supercellules modèles de ces deux interfaces sont beaucoup plus importantes que celles subies par les paramètres de maille de la supercellule modèle de l’interface (3) (cf. tableau 2.9). La relaxation des degrés de liberté électroniques (et par conséquent la convergence de l’énergie totale des supercellules) est plus délicate pour les interfaces modèles (1) et (2) que pour l’interface (3).

L’énergie de chaque supercellule modèle a été calculée, dans l’approximation LDA, en utilisant la version parallèle de *Abinit* et 252 processeurs, ce qui représente environ 480 Gb de mémoire pour chaque structure. La convergence de l’énergie totale de chaque structure ne peut être satisfaite qu’après un mois de calcul dans le meilleur des cas. Au bilan, l’obtention des résultats présentés dans la section suivante a nécessité au total quatre mois de calculs.

Nous introduisons à présent les valeurs des énergies des surfaces libres sous contrainte et non relaxées de YSZ et $(0001)_{\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3}$ ainsi que l’intervalle de chaque énergie d’interface dans l’approximation LDA suivis par une discussion sur ces résultats originaux.

2.5 Résultats et discussion

Les valeurs des énergies des surfaces libres sous contrainte et non relaxées de YSZ et $(0001)_{\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3}$ sont présentées dans le tableau 2.10; la méthode de calcul est strictement la même que dans les sections 2.4.1 et 2.4.2.

	Interface (1)	Interface (2)	Interface (3)
	$\gamma_{(100)}$	$\gamma_{(100)}$	$\gamma_{(111)}$
	2.75	2.75	1.25
N	$\gamma_{(0001)}$	$\gamma_{(0001)}$	$\gamma_{(0001)}$
9	4.06	4.14	4.11
12	4.12	4.20	4.20
15	4.12	4.20	4.24
18	4.12	4.20	4.24

TAB. 2.10 – Energies des surfaces libres non relaxées des systèmes YSZ et $(0001)_{\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3}$ sous contrainte (J/m^2) en LDA.

On peut remarquer que pour les couches comme pour les substrats, les énergies des surfaces libres non relaxées sous contrainte sont toujours strictement inférieures aux valeurs non relaxées présentées dans les sections 2.4.1 et 2.4.2 correspondant à des ‘*slabs*’ et ‘*bulks*’ sans contrainte (cf. tableau 2.6 et tableau 2.8). Cette tendance est liée à la fois à l’évolution de l’aire de la surface libre qui est en contraction ou dilatation (voir tableau 2.9) et la modification de la densité électronique. En appliquant l’équation (2.18) et les paramètres du tableau 2.10 nous obtenons dans l’approximation LDA :

$$4.48 \leq \gamma_{\text{int}(1)} \leq 6.81 \text{ (J.m}^{-2}\text{)}, \quad (2.19)$$

$$4.41 \leq \gamma_{\text{int}(2)} \leq 6.89 \text{ (J.m}^{-2}\text{)}, \quad (2.20)$$

$$2.86 \leq \gamma_{\text{int}(3)} \leq 5.36 \text{ (J.m}^{-2}\text{)}. \quad (2.21)$$

Nos calculs démontrent que l’énergie de l’interface modèle (3) est globalement inférieure aux énergies des interfaces modèles (1) et (2). Ce résultat est cohérent avec la continuité de l’axe de symétrie d’ordre 3 de $(0001)_{\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3}$ que l’on retrouve dans la direction z avec les îlots $(111)_{\text{YSZ}}$ dans le cas de l’interface (3). [23] Le tra-

vail d'adhésion peut être déduit pour chaque interface à partir de ces intervalles. On obtient un travail d'adhésion proche de 2.3 J/m^2 pour l'interfaces (1) tandis que cette quantité est proche de 2.5 J/m^2 pour les interfaces modèles (2) et (3). Ces résultats démontrent que le gain énergétique lié à la formation des interfaces de type (1) et (2) est très proche de celui obtenu par la création de l'interface (3) sur un substrat plan. Par conséquent, les calculs *ab initio* prévoient (d'un point de vue purement énergétique) une croissance compétitive entre les interfaces (1), (2) et (3) sur un substrat plan. Ces résultats numériques n'autorisent pas une interprétation directe des faits expérimentaux qui démontrent que seules les interfaces (1) et (2) apparaissent sur un substrat plan. Nous présenterons dans la suite de ce travail une étude Monte-Carlo à l'échelle nanométrique et un modèle phénoménologique pour compléter cette étude et interpréter globalement les résultats de Bachelet *et coll* [22–24].

Les calculs des intervalles des énergies d'interfaces des cellules modèles (1), (2) et (3) étant limités au cas de l'approximation LDA, on peut penser que la tendance observée ci-dessus aurait été confirmée dans le cas de l'approximation GGA. En effet, les calculs des précédentes sections et en particulier les résultats concernant les énergies des surfaces libres (relaxées et non relaxées) $(0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ (cf tableau 2.6), $(100)_{\text{YSZ}}$ et $(111)_{\text{YSZ}}$ (cf tableau 2.8) démontrent que l'approximation GGA conduit toujours à des valeurs plus faibles que l'approximation LDA. Par conséquent, un calcul des grandeurs précédentes dans l'approximation GGA produirait des intervalles décalés vers des valeurs plus faibles vis à vis de ceux obtenus en LDA pour une conclusion physique identique.

Abstraction faite des problèmes techniques de calcul liés à la taille des systèmes, l'étude précédente nécessiterait d'être approfondie sur deux points : la relaxation des positions atomiques et l'optimisation de la distance de séparation couche-substrat, d , dans la direction normale au plan de l'interface. Le principe de cette seconde étude est simple : on calcule l'énergie de chaque supercellule $E_{int}(d)$ en fonction de la distance de séparation à l'interface d . En général, la distribution obtenue peut être affinée à l'aide d'une loi universelle, dont l'origine est détaillée

dans l'article de Banerjea et Smith [126] et mise à profit en particulier dans les travaux de Smith *et coll.* [127] (parmi beaucoup d'autres) pour l'étude des interfaces $\{\text{MgO}||(\text{001})_{\text{Ag}}\}$ et $\{\text{MgO}||(\text{001})_{\text{Al}}\}$, afin de calculer le minimum de E_{int} pour la distance de séparation d_0 . Cette loi est désignée par UBER pour '*Universal Binding Energy Relation*' dans la littérature internationale.

2.6 Conclusion

Nous avons démontré à l'aide d'une approche *ab initio* et des supercellules modèles d'interfaces à l'échelle atomique que le gain énergétique de formation des interfaces modèles de type (1) et (2) est très proche, bien que légèrement inférieur, à la stabilisation obtenue par la création de l'interface modèle de type (3) pour le système $\{\text{YSZ}||(\text{0001})_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}\}$ dans le cas d'un substrat d'alumine plan.

Ces résultats numériques suggèrent un mécanisme de croissance compétitive entre les interfaces de type (1), (2) et l'interface (3) sur un substrat plan. Comme nous l'avons mentionné dans un paragraphe précédent, ces résultats numériques ne permettent pas en l'état d'interpréter les résultats expérimentaux qui montrent une formation préférentielle des interfaces (1) et (2) vis à vis de l'interface (3) pour un substrat $(\text{0001})_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ parfait. Une étude plus approfondie, notamment vis-à-vis de la distance de séparation au niveau des interfaces et de la relaxation des positions atomiques, serait utile pour confirmer ou infirmer ce résultat.

Dans la deuxième partie de ce manuscrit, nous introduisons dans le chapitre 3 les fondements théoriques des algorithmes Monte-Carlo classiques en décrivant l'algorithme de Hastings [134] et son application en physique statistique par l'algorithme de Metropolis [1]. Nous présentons ensuite deux chapitres d'application de la méthode Monte-Carlo classique concernant la simulation des processus de mise en îlots de couches minces nanométriques épitaxiées sur des substrats cristallins. Le chapitre 4, qui introduit une étude numérique de la mise en îlots de couches minces synthétisées par voie sol-gel à l'aide d'un modèle physique à l'échelle nanométrique est en lien direct avec ce chapitre. Les résultats de ces deux études numériques nous

permettrons de proposer une interprétation théorique générale des observations expérimentales de Bachelet *et coll.* sur le système $\{\text{YSZ}||(\text{0001})_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}\}$ [22–24].

Deuxième partie

Etude de l'auto-organisation de
couches minces solides épitaxiées
par une approche Monte-Carlo

CHAPITRE 3

RECHERCHE DE L'ÉTAT D'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE PAR UN ALGORITHME MONTE-CARLO

3.1 Introduction

Ce chapitre introduit les principes des méthodes Monte-Carlo (MC) par chaîne de Markov (MCMC pour '*Markov chain Monte-Carlo*') et leurs applications aux problèmes de physique statistique. Ces approches de simulation numérique sont très efficaces pour caractériser l'état d'équilibre de systèmes complexes de particules comme par exemple des molécules [128–130] ou encore des colloïdes [131–133] pour lesquels le grand nombre de particules et/ou de degrés de liberté rendent fastidieuses voir inapplicables les méthodes de dynamique moléculaire. Dans cette présentation, nous limitons les concepts au cas des systèmes classiques et éliminons les considérations quantiques.

Nous débutons cet exposé par un rappel concernant les fondements théoriques des méthodes Monte-Carlo par chaîne de Markov en décrivant l'algorithme général de Hastings [134]. Nous présentons ensuite son application à la simulation de systèmes obéissant aux lois de la physique statistique par l'algorithme de Metropolis [1]. Nous terminons cet exposé par une conclusion générale introduisant les résultats de nos simulations Monte-Carlo.

3.2 Algorithme de Hastings

3.2.1 Hypothèses fondamentales

Soit un système caractérisé à un instant t donné par un état i parmi n possibles. On associe à chaque état une probabilité d'existence π_i par hypothèse strictement positive et on note la distribution des probabilités sous forme du vecteur $\boldsymbol{\pi} = (\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_n)$.

De façon très générale, si la distribution $\boldsymbol{\pi}$ de l'état d'équilibre est connue alors on peut calculer la valeur moyenne $\langle A \rangle$ de n'importe quelle grandeur A caractéristique du système avec :

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n A_i \pi_i}{\sum_{i=1}^n \pi_i} \quad (3.1)$$

avec A_i la valeur de la grandeur considérée pour chaque état i du système. La difficulté de cette méthode réside dans l'évaluation du dénominateur qui est impossible à calculer dans le cas général à cause du trop grand nombre d'états accessibles par le système.

La méthode générale proposée par Hastings [134] consiste à échantillonner l'ensemble des états du système pour évaluer leur distribution de probabilité $\boldsymbol{\pi}$ dans l'état stationnaire. A partir d'un état initial donné on procède à un échantillonnage de l'ensemble des états possibles du système à l'aide d'une chaîne de Markov qui permet sous certaines hypothèses de converger vers l'état stationnaire et la distribution de probabilité cible $\boldsymbol{\pi}$.

En mathématique, on définit une chaîne de Markov par un processus aléatoire qui permet de prédire l'état du système à un instant $t + 1$ en connaissant seulement son état à l'instant t . Formellement, la probabilité de passage d'un état i à l'instant t à un état j à l'instant $t + 1$ s'écrit :

$$pr\{X(t + 1) = j | X(t) = i\} = p_{ij} \quad (3.2)$$

avec p_{ij} un élément de la matrice $\mathbf{P} = \{p_{ij}\}$ dite matrice de transition de la chaîne de Markov. Cette matrice d'ordre n^2 contient l'ensemble des probabilités de passage de n'importe quel état i vers n'importe quel autre état j .

Dans l'approche de Hastings on choisit une chaîne de Markov à la fois récurrente et irréductible. Ces conditions impliquent d'une part que pour un état donné le temps d'attente avant le retour du système dans cet état soit fini et d'autre part que chaque état soit accessible à partir de n'importe quel autre état. Ces hypothèses

confèrent à la chaîne de Markov deux propriétés remarquables :

- Il existe une distribution $\boldsymbol{\pi}$ unique pour le système dans l'état stationnaire qui vérifie :

$$\boldsymbol{\pi}\mathbf{P} = \boldsymbol{\pi} \quad (3.3)$$

- La moyenne de chaque grandeur A s'exprime par :

$$\langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{t=1}^T A[X(t)] \quad (3.4)$$

en notant T le temps total (égal au nombre total d'itérations)¹. Cette équation signifie que la convergence temporelle au sens du nombre total d'itérations tend à la limite vers la distribution spatiale de l'état stationnaire qui est la valeur moyenne de A . Cette propriété est caractéristique d'un système ergodique. On comprend que l'équation (3.4) constitue une voie élégante pour le calcul de $\langle A \rangle$ ce qui répond à la problématique introduite par l'équation (3.1).

Nous allons maintenant présenter la démarche suivie par Hastings pour construire la matrice de transition \mathbf{P} et l'algorithme général d'échantillonnage des états du système.

3.2.2 Algorithme de Hastings

Pour une distribution de probabilité cible $\boldsymbol{\pi}$ donnée il est nécessaire de construire une chaîne de Markov \mathbf{P} qui vérifie l'équation (3.3).

Dans les problèmes de physique statistique une solution simple consiste à construire la matrice \mathbf{P} de telle sorte qu'elle vérifie la relation de réversibilité² :

$$\forall i \forall j \pi_i p_{ij} = \pi_j p_{ji} \quad (3.5)$$

¹Dans les simulations Monte-Carlo classiques, le temps t est un compteur d'itérations sans rapport direct avec le temps physique d'évolution du système.

²Cette solution particulière a été proposée dès 1953 par Metropolis *et coll.* [1] pour résoudre les problèmes de physique statistique.

ce qui permet d'écrire $\forall j \sum_{i=1}^n \pi_i p_{ij} = \pi_j$ et de justifier $\boldsymbol{\pi} \mathbf{P} = \boldsymbol{\pi}$.

Dans l'approche de Hastings, chaque élément de la matrice \mathbf{P} s'écrit :

$$p_{ij} = q_{ij} \alpha_{ij} \quad (3.6)$$

avec $\mathbf{Q} = \{q_{ij}\}$ la matrice de transition d'une chaîne de Markov sur l'ensemble des états du système; α_{ij} est donné par :

$$\alpha_{ij} = \frac{s_{ij}}{1 + \frac{\pi_i q_{ij}}{\pi_j q_{ji}}} \quad (3.7)$$

s_{ij} étant une fonction symétrique de i et j telle que $\forall i \forall j 0 \leq \alpha_{ij} \leq 1$. On peut remarquer que sous cette forme chaque élément de la matrice \mathbf{P} vérifie l'équation (3.5).

L'algorithme de Hastings consiste à déterminer, à partir d'un état i à l'instant t du système, quel sera son état à l'instant $t + 1$. *Le principe fondamental consiste à privilégier les états du système les plus probables selon la loi de distribution $\boldsymbol{\pi}$ afin que pour un grand nombre d'itérations la distribution $\boldsymbol{\pi}$ soit correctement échantillonnée.*

- Le système est dans l'état i à l'instant t : on choisit un état candidat j pour l'instant $t + 1$ avec la probabilité q_{ij} .
- L'état j est soit définitivement choisi avec la probabilité α_{ij} soit rejeté avec la probabilité $1 - \alpha_{ij}$ au quel cas le système reste dans l'état i à l'instant $t + 1$. La probabilité α_{ij} est calculée avec :

$$\alpha_{ij} = 1 \quad \text{si } \pi_j q_{ji} \geq \pi_i q_{ij} \quad (3.8)$$

$$\alpha_{ij} = \frac{\pi_j q_{ji}}{\pi_i q_{ij}} \quad \text{si } \pi_j q_{ji} \leq \pi_i q_{ij} \quad (3.9)$$

ce qui permet de toujours privilégier les états dont la probabilité d'existence selon la loi de distribution $\boldsymbol{\pi}$ est la plus élevée.

Nous allons à présent décrire l'application de cet algorithme en physique statistique par l'algorithme de Metropolis.

3.3 Application à la physique statistique

3.3.1 Distribution de Maxwell-Boltzmann

En physique statistique, la distribution de Maxwell-Boltzmann [135] caractérise un gaz parfait à l'équilibre thermodynamique par une distribution statistique de ses particules en niveaux d'énergie. Si le gaz est composé de N particules alors la probabilité d'avoir N_i particules dans l'ensemble des états d'énergie E_i est donnée par :

$$N_i = N \frac{g_i e^{-\beta E_i}}{Z} \quad (3.10)$$

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta E_i} \quad (3.11)$$

avec $\beta = 1/k_B T$, k_B la constante de Boltzmann, T la température thermodynamique et g_i la dégénérescence de l'état d'énergie E_i (nombre d'états possédant l'énergie E_i); Z est la fonction de partition du système déduite de (3.10) avec $\sum_i N_i = N$. Cette loi montre que pour une température T fixée le nombre de particules est d'autant plus élevé que l'énergie de l'ensemble des états associés est faible. En général, on s'intéresse à des systèmes beaucoup moins simples que le gaz parfait et la physique statistique peut s'appliquer à des particules constitutives d'un liquide ou d'un solide qui subissent des potentiels d'interaction complexes. Cependant la distribution de Maxwell-Boltzmann constitue toujours une très bonne approximation de la répartition statistique des particules du système en niveaux d'énergie dans son équilibre thermodynamique.

Nous allons maintenant montrer comment échantillonner la distribution de Maxwell-Boltzmann pour caractériser l'état d'équilibre d'un système de particules classiques par l'algorithme de Metropolis.

3.3.2 Algorithme de Metropolis

Dans façon très générale, le physicien cherche à estimer une ou plusieurs grandeurs physiques moyennes³ pour caractériser un système de particules dans son équilibre thermodynamique. Pour une grandeur physique A donnée :

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i A_i e^{-\beta E_i}}{Z} \quad (3.12)$$

avec $\langle A \rangle$ sa valeur moyenne et A_i sa valeur pour chaque état i .

De la même façon que pour l'équation (3.1), l'équation (3.12) est insoluble dans le cas général car le calcul de la fonction de partition Z conduit à des sommations incommensurables. Pour résoudre cette difficulté, Metropolis et coll. [1] ont proposé un algorithme Monte-Carlo par chaîne de Markov pour réaliser un échantillonnage d'importance des états du système par rapport à la distribution cible de Maxwell-Boltzmann caractéristique de l'équilibre thermodynamique. Le principe est strictement le même que celui énoncé dans le cas de l'algorithme de Hastings avec cependant un formalisme un peu plus simple.

Metropolis et coll. [1] proposent d'échantillonner la distribution de probabilité cible de Maxwell-Boltzmann, $\pi_i = e^{-\beta E_i}$, en supposant que la matrice \mathbf{Q} soit symétrique d'où $q_{ij} = q_{ji}$. Les équations (3.8) et (3.9) de la section précédente s'écrivent alors :

$$\alpha_{ij} = 1 \quad \text{si } e^{-\beta E_j} \geq e^{-\beta E_i} \quad (3.13)$$

$$\alpha_{ij} = e^{-\beta(E_j - E_i)} \quad \text{si } e^{-\beta E_j} \leq e^{-\beta E_i} \quad (3.14)$$

A chaque itération, la probabilité de passage de l'état i à l'état j est obtenue à l'aide du pas de Metropolis :

On tire un réel r de façon aléatoire entre 0 et 1 puis on calcul $\min(e^{-\beta(E_j - E_i)}, 1)$

³Une grandeur physique moyenne correspond à une observable comme par exemple la pression. Cette grandeur macroscopique moyenne traduit l'état d'équilibre thermodynamique du système à l'échelle des particules.

Si $r \geq \min(e^{-\beta(E_j - E_i)}, 1)$ le système reste dans l'état i à l'instant $t + 1$

Si $r < \min(e^{-\beta(E_j - E_i)}, 1)$ le système passe dans l'état j à l'instant $t + 1$

Ce qui implique qu'un état conduisant à une diminution d'énergie du système sera toujours accepté tandis qu'un état induisant une augmentation d'énergie pourra être rejeté. Le rejet sera d'autant plus probable que E_j sera grand devant E_i . Dans cet algorithme, la probabilité de passage de l'état i à l'état j dépend de leurs énergies respectives, de la constante de Boltzmann et de la température⁴. On aboutit à une probabilité de passage indépendante de la fonction de partition. Au cours des itérations, le système tend vers une énergie de plus en plus faible en explorant une quantité croissante d'états jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit comment la méthode Monte-Carlo et l'algorithme de Metropolis permettent de converger vers l'état le plus probable de l'équilibre thermodynamique d'un système donné en choisissant préférentiellement les états qui abaissent l'énergie du système par un processus itératif statistique.

Le chapitre suivant présente en détail l'application de l'algorithme de Metropolis à l'étude de la mise en îlots de couches minces cristallines sous l'effet de la diffusion de surface et des énergies d'interfaces. Les systèmes expérimentaux de référence sont des couches minces solides préparées d'une part par voie sol-gel et d'autre part par des procédés de types dépôts physiques ou chimiques en phase vapeur (PVD-CVD). Les résultats sont présentés sous forme de deux études distinctes en fonction de leurs objectifs.

L'objectif de la première étude consiste à comprendre les paramètres physiques essentiels responsables de la morphologie des îlots et de leurs relations d'épitaxie avec le substrat (orientations cristallographiques dans et en dehors du plan de l'in-

⁴Dans les algorithmes MC classiques seules les énergies de l'état initial et de l'état final éventuel sont prises en compte pour déterminer la probabilité de transition, indépendamment du chemin énergétique emprunté par le système. Dans les algorithmes de type Monte-Carlo cinétique (KMC pour '*Kinetic Monte-Carlo*'), la probabilité de transition de l'état initial à l'état final dépend directement de ce chemin et en particulier de la barrière d'énergie à franchir

terface) pour des couches minces préparées par voie sol-gel. Nous décrivons d'abord le modèle de la couche en terme d'un maillage carré régulier ou d'un maillage en réseau de Voronoï d'une distribution aléatoire de points pour simuler les effets d'un substrat respectivement parfaitement plan ou rugueux. Nous décrivons ensuite le modèle physique utilisé pour calculer l'énergie totale de chaque état. Nous proposerons enfin une série de résultats et une discussion illustrée en partie par les résultats expérimentaux de Bachelet *et coll.* [22, 23].

L'objectif de la deuxième étude est de comparer les processus de mise en îlots pour des couches minces synthétisées par des procédés de type sol-gel vis à vis de celles obtenues par des procédés de type PVD-CVD. Nous proposons un modèle physique simple mais efficace pour décrire les énergies mises en jeu dans ce dernier type de couches. Les résultats numériques démontrent dans un premier temps les paramètres physiques responsables des trois principaux mécanismes de mise en îlots des couches produites par PVD-CVD et dans un deuxième temps une loi de comportement opposée par rapport aux couches synthétisées par voie sol-gel vis à vis du processus de mise en îlots en fonction de l'épaisseur du film mince.

CHAPITRE 4

APPROCHE MONTE-CARLO DE LA MISE EN ÎLOTS DE COUCHES MINCES SYNTHÉTISÉES PAR VOIE SOL-GEL

4.1 Introduction

Comme nous l'avons rappelé dans l'introduction du chapitre 2, la synthèse de nanostructures auto-organisées sur des surfaces de substrats cristallins fait l'objet d'une importante production scientifique, à la fois théorique et expérimentale. De façon générale et en particulier pour les structures nanométriques organisées périodiquement, l'augmentation de la surface spécifique est bénéfique vis à vis de certaines propriétés physiques, grâce à l'augmentation du nombre de sites actifs par unité de surface [136]. La littérature internationale comprend un certain nombre de références bibliographiques dédiées à l'étude de l'auto-organisation de cristaux épitaxiés par le processus de mise en îlots de films minces monocristallins homo ou hétéroépitaxiés. [137–143]. Cependant, il existe moins d'études théoriques décrivant les phénomènes de formation et d'auto-organisation de nanoîlots à partir de films minces polycristallins continus, en l'absence de dépôt de matière et sous l'effet d'une évolution de la rugosité de surface [139, 147, 148, 155]. Dans ce cas particulier, l'augmentation de la rugosité de la surface libre du film mince continu peut conduire à sa rupture en îlots discrets à la surface du substrat. Des études théoriques ont montré qu'un film mince plan sous contrainte est instable et tend à subir des évolutions morphologiques au niveau de sa surface, en particulier une augmentation de sa rugosité, pour relaxer partiellement ou totalement ces contraintes [156, 157]. Des études expérimentales ont confirmé que l'augmentation de la rugosité de surface est un phénomène pouvant conduire, sous certaines conditions, à la formation de surfaces ondulées [154, 161–163] ou à une rupture du film sous forme d'îlots discrets [22–24, 154, 158–160].

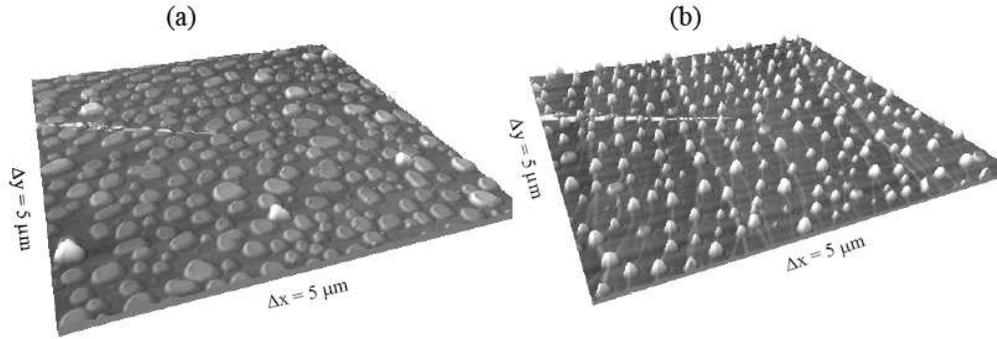


FIG. 4.1 – Images AFM illustrant la transition {(a) îlots 2D \rightarrow (b) îlots 3D} d'un film mince de YSZ après traitement thermique sur un substrat $(0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ respectivement plan (a) ou rugueux (b). Les dimensions latérales sont $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ dans le plan (x,y) ; la hauteur maximale atteinte dans la direction z est 93.7 nm dans le cas (a) et 118.2 nm dans le cas (b). D'après Bachelet *et coll.* [24].

L'objectif principal de ce chapitre est de proposer un modèle physique phénoménologique à l'échelle nanométrique couplé à un algorithme Monte-Carlo classique pour simuler la formation spontanée de nanoîlots épitaxiés à partir d'un film mince polycristallin continu sous l'effet d'un traitement thermique induisant une évolution de la rugosité de surface du film jusqu'à la formation d'îlots discrets.

Le modèle physique illustre l'évolution morphologique d'un film mince nanométrique reposant sur un substrat monocristallin parfait ou présentant des défauts de surface. Les résultats numériques permettent d'illustrer qualitativement la transition morphologique {îlots 2D \rightarrow îlots 3D} et les relations d'épitaxie correspondantes pour le système $\{\text{YSZ}||(\text{0001})_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}\}$ observées expérimentalement par Bachelet *et coll.* [22–24]. La figure 4.1 présente une vue en perspective de la transition {(a) îlots 2D \rightarrow (b) îlots 3D} d'un film mince de YSZ après traitement thermique sur un substrat $(\text{0001})_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$. On peut remarquer d'une part que les îlots 3D sont localisés au niveau des défauts de surface du substrat rugueux et d'autre part que les défauts de surface correspondent à une modification locale de la planéité du substrat. On cite ici Bachelet [22] : ‘*Sur le substrat lisse, la couche est composée d'îlots plats de 150 nm de diamètre environ et de 15 nm de hauteur environ. Sur le*

substrat rugueux, la couche est constituée essentiellement d'îlots en forme de dôme de diamètre inférieur à 100 nm à la base et de hauteur de 80 nm environ. Notons qu'il reste cependant quelques îlots plats. Les îlots plats apparaissent dix fois plus larges que haut tandis que les îlots en forme de dôme ont une hauteur presque égale à leur diamètre. Les îlots qui ont crû sur le substrat lisse semblent maximiser l'interface substrat couche (croissance dans le plan) tandis que les îlots qui ont crû sur le substrat rugueux semblent minimiser cette interface. [...] En effet, le polissage grossier a entraîné l'introduction de défauts cristallins de surface comme de nombreuses marches de hauteur atomique.'

Le modèle physique est inspiré d'une part de l'approche *'Solid on Solid'* mais appliquée en l'absence de déposition de matière¹ et d'autre part de modèles construits pour simuler l'évolution des orientations cristallographiques de domaines polycristallins sous l'influence de traitements thermiques [164–166] ou l'évolution des orientations cristallographiques relatives des grains constitutifs de films minces solides [144–148]. Le modèle prend en compte les énergies résultant de l'évolution locale de la rugosité de surface du film mince, de la différence locale de paramètre de maille entre le film et le substrat au niveau de l'interface et des différences de paramètre de maille entre les différents grains monocristallins constitutifs du film. Ce modèle simple est suffisamment réaliste pour décrire les mécanismes fondamentaux de la formation de nanoîlots par rupture d'un film mince nanométrique sous l'effet de l'évolution de sa rugosité de surface au cours d'un traitement thermique.

L'objectif secondaire de ce chapitre est d'introduire, dans une partie expérimentale préliminaire à l'étude théorique, une caractérisation AFM de l'évolution de la rugosité de surface de films minces YSZ déposés par voie sol-gel sur des substrats $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ dont l'orientation cristallographique est inconnue au niveau de l'interface. Le protocole expérimental est directement inspiré des travaux de Bachelet [22] mais adapté de telle sorte que l'on puisse caractériser par AFM l'évolution de la

¹En effet, dans le cas de films minces déposés par voie sol-gel, en particulier par *'dip-coating'*, la cristallisation puis la mise en îlots de la couche sont induites par des traitements thermiques post-dépôt.

rugosité de surface des couches minces en fonction de traitements thermiques successifs. Ces résultats illustrent clairement le processus de mise en îlots par évolution de la rugosité de surface des films minces déposés par voie sol-gel.

Dans la section 4.2 nous présentons le protocole expérimental de dépôt des couches YSZ sur des substrats $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ d'orientation aléatoire puis la caractérisation AFM de l'évolution de la rugosité de surface des couches. Dans la section 4.3 nous décrivons le modèle physique puis nous introduisons la section 4.4 qui présente les résultats numériques suivis d'une discussion à la lumière des résultats expérimentaux de Bachelet *et coll.* [22–24]. La section 4.5 est la conclusion.

4.2 Caractérisation de la rugosité de surface de films minces YSZ par AFM après traitement thermique

Dans cette section nous présentons l'ensemble du procédé de synthèse de couches minces YSZ déposées sur des substrats $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ d'orientation aléatoire suivi d'une caractérisation par AFM de l'évolution de la rugosité de la surface des films minces sous l'effet de traitements thermiques.

4.2.1 Protocole de synthèse des films minces YSZ

Nous avons préparé des sols transparents et homogènes précurseurs de la phase YSZ à partir de n-propoxyde de zirconium, d'acétylacétone et de n-propanol [149]. Nous avons synthétisé une solution de nitrate d'yttrium hydraté ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_5$) en dissolvant 2 g de cette poudre dans 20 mL de n-propanol en tant que précurseur de la phase Y_2O_3 et le ratio molaire $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ a été fixé à 10% de telle sorte que l'oxyde de zirconium soit sous forme cubique [22]. Les quantités de matière utilisées pour préparer 15 mL de sol précurseur sont résumées dans le tableau 4.1.

Les produits chimiques ont été mélangés sous agitation mécanique dans une enceinte hermétique avec circulation d'air sec pour éviter la précipitation du n-propoxyde de zirconium. Les films minces ont été déposés sur des substrats d'alumine alpha polis miroir et d'orientation cristallographique aléatoire par '*dip-coating*'

Composé chimique	Quantité (moles)	Volume (mL)
n-propoxyde de zirconium	0.008	3.178
acétylacétone	0.005	0.541
n-propanol		8.529
nitrate d'yttrium hydraté	0.0016	
solution nitrate d'yttrium		2.752
	Total	15

TAB. 4.1 – Quantités molaires et volumes utilisés pour préparer 15 mL de sol précurseur de la phase YSZ à 10% molaire en oxyde d'yttrium.

[21]. La vitesse de trempage a été fixée à 2 mm.s^{-1} . Une fois les substrats ressortis du sol, un film mince est déposé en surface du substrat ; ce film subi un séchage rapide à température ambiante sous l'effet de l'évaporation du solvant alcoolique. En parallèle, le n-propoxyde de zirconium subi des réactions d'hydrolyse et de polycondensation sous l'effet de l'humidité naturelle de l'atmosphère ce qui conduit finalement à un film mince sec solide formé par un réseau polymérique inorganique. Un séchage dans une étuve thermostatée à 60°C pendant une vingtaine de minutes permet d'éliminer les dernières traces de solvant conduisant à un film mince de xérogel précurseur de la phase YSZ. Les épaisseurs des films obtenus par ce procédé sont comprises entre 5 et 10 nm. Ces épaisseurs sont variables d'une part parce que ce procédé est difficilement reproductible et d'autre part parce que l'épaisseur du film est variable selon la direction de trempage ; les films sont en effet toujours plus épais à la base des substrats qu'au point d'accroche du substrat avec le système de trempage.

4.2.2 Mise en évidence de l'évolution de la rugosité de surface des films minces après traitement thermique par AFM

Nous avons étudié l'évolution de la morphologie de surface des films minces synthétisés par la méthode précédente après traitement thermique sous atmosphère ambiante. Nous avons utilisé l'AFM en mode contact intermittent '*tapping mode*' [150] avec une pointe de silicium de constante élastique $\sim 2.2 \text{ N.m}^{-1}$ et de fréquence

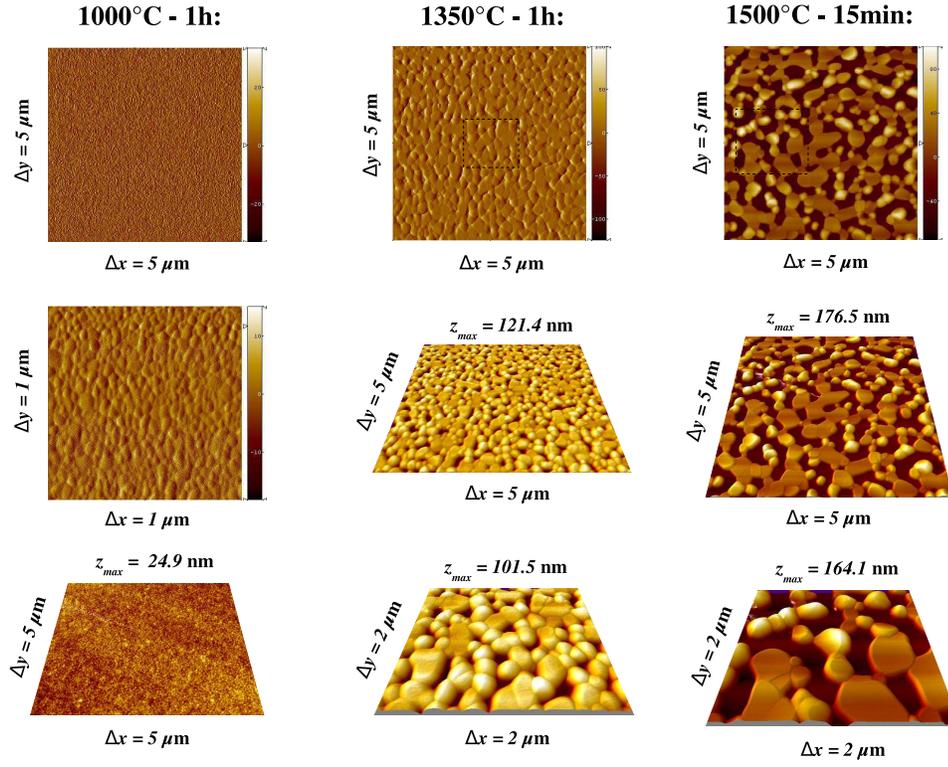


FIG. 4.2 – Images AFM illustrant l'évolution de la rugosité de surface de films minces YSZ déposés sur un substrat d'alumine alpha d'orientation cristallographique aléatoire. Pour chaque température et temps de palier de traitement thermique (1000°C à gauche, 1350°C au milieu et 1500°C à droite) les images planes illustrent la rugosité de la surface du film grâce à l'échelle de correspondance entre la couleur et la hauteur située à droite tandis que les images en perspective mettent en évidence le processus de mise en îlots qui leur est associé.

de résonance ~ 75 kHz afin de mettre en évidence l'évolution de la rugosité de surface des films².

Sur la partie gauche de la figure 4.2 on peut observer la rugosité de la surface d'un film mince après un traitement thermique d'une heure à 1000°C. La première image en haut à gauche est une vue de dessus en deux dimensions de la surface du film mince. On observe la présence de grains cristallins et une rugosité de surface importante mais pas d'îlots; cette température et ce temps de palier ne sont donc

²Nous avons mis en oeuvre le même dispositif expérimental que Bachelet [22].

pas suffisants pour observer le processus de mise en îlots. Sur la partie centrale de la figure 4.2 sont présentées en haut une vue de dessus 2D et en dessous deux images 3D de la surface du même film mince après un traitement thermique de une heure à 1350°C (L'image du milieu est une vue 3D de l'image du haut et l'image du bas est une vue 3D correspondant à la zone délimitée par les tirets noirs sur l'image du haut). Cette étude met en évidence l'augmentation de la rugosité et de la taille des grains dans le plan (x,y) vis à vis du cas précédent. On observe clairement l'apparition d'îlots (la surface du substrat apparaît en noir) et deux morphologies distinctes : des îlots plats et des îlots bombés. Cette tendance est confirmée par la figure de droite qui présente exactement la même étude mais dans le cas d'un traitement thermique de 1500°C pendant 15 min. On observe dans ce cas une croissance compétitive entre des îlots plats et des îlots bombés. La surface moyenne des îlots plats dans le plan (x,y) est largement plus élevée que celle des îlots bombés dont le nombre est largement inférieur à ce qu'il était après un traitement thermique de une heure à 1350°C. Il est très intéressant de constater qu'un mécanisme de croissance-coalescence compétitif entre les îlots plats et les îlots bombés s'établit suite à la mise en îlots du film par évolution de sa rugosité de surface. D'après les études de Mary *et coll.* [151–153] et Bachelet *et coll.* [22–24] on sait que seuls les plans denses respectivement des phases t-ZrO₂ et YSZ sont observés pour ces systèmes. On peut donc supposer, en cohérence avec ces résultats, que les orientations selon la normale au plan de l'interface des îlots plats respectivement bombés que nous observons sont du type :

$$(100)_{\text{YSZ}} \parallel (hkl)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} \quad (4.1)$$

$$(111)_{\text{YSZ}} \parallel (hkl)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} \quad (4.2)$$

Une étude rigoureuse par XRD-RSM serait idéale pour confirmer cette hypothèse et compléter la caractérisation AFM de ces systèmes.

Nous introduisons à présent le modèle physique à l'échelle nanométrique utilisé pour simuler le processus de mise en îlots de films minces par évolution de la rugosité de surface au cours d'un traitement thermique.

4.3 Description du modèle physique

Nous avons modélisé un film mince polycristallin déposé sur un substrat monocristallin parfait ou présentant une distribution aléatoire de défauts de surface. Notre modèle représente un film mince de 1 nm d'épaisseur dans la direction z et de dimensions latérales $100 \times 100 \text{ nm}^2$ dans le plan (x,y) . On impose des conditions aux limites périodiques dans chacune de ces directions.

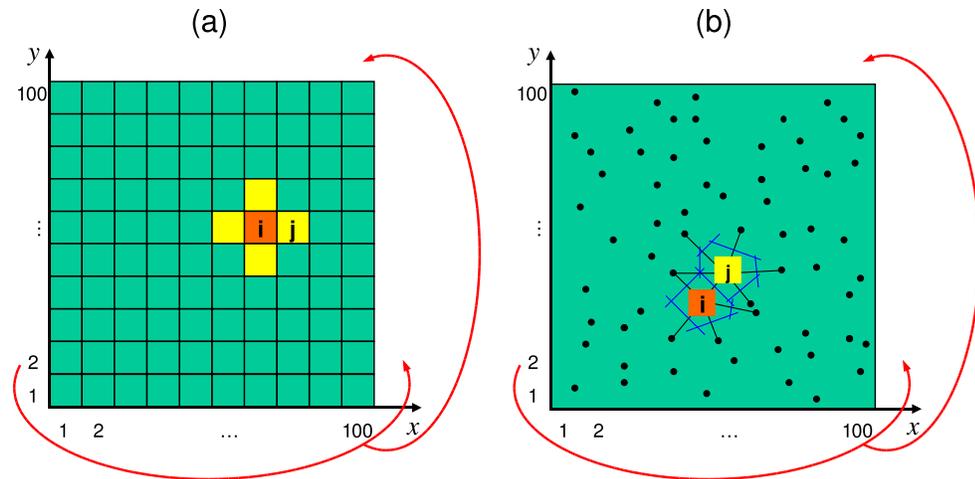


FIG. 4.3 – Modélisation du film mince dans le cas d'un substrat parfait (a) et dans le cas d'un substrat présentant une distribution aléatoire de défauts de surface représentés par les points noirs (b); les flèches rouges symbolisent la répétition imposée dans le plan (x,y) par les conditions aux limites périodiques. Dans le cas (a), chaque domaine cristallin i possède quatre plus proches voisins tandis que dans le cas (b) chaque domaine cristallin i a plus ou moins de voisins en fonction de la densité de défauts en surface du substrat; dans cet exemple, le domaine i présentera au plus cinq plus proches voisins tandis que le domaine j en comptera six (il suffit de compter le nombre de cotés que possède le polygone délimitant chacun des domaines dans le plan (x,y)).

La figure 4.3 illustre schématiquement le modèle du film mince dans le cas d'un substrat parfait (a) et dans le cas d'un substrat présentant une distribution aléatoire de défauts de surface (b).

Dans le cas d'un substrat parfait, le film mince est représenté par un maillage régulier de cubes de 1 nm de côté dans l'état initial; chaque domaine cristallin présente donc une section horizontale carrée et quatre plus proches voisins. Dans le cas d'un substrat présentant une distribution aléatoire de défauts de surface, les domaines cristallins ont une section horizontale qui dépend de la distribution des défauts. La position des défauts est déterminée par une distribution aléatoire de points en surface du substrat; le film mince est divisé en domaines qui correspondent au réseau de Voronoï de la localisation des défauts. La section horizontale de chaque domaine cristallin est donc un polygone, représenté par les segments de droite bleus sur la figure 4.3 (b). Ce modèle implique que un domaine cristallin localisé sur une zone de plus grande densité surfacique de défauts possède un plus grand nombre de voisins qu'un domaine situé sur une zone présentant une densité surfacique de défauts plus faible (cet effet est illustré par la figure 4.3 (b)). On suppose que les défauts de surface du substrat sont fixes donc que la localisation des domaines ne change pas pendant le calcul.

On suppose que le principal mécanisme de transport de matière dans le film mince est la diffusion de surface. Dans le cas général, un flux surfacique d'atomes J , correspondant au nombre d'atomes traversant un segment de longueur unité par unité de temps ($\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$) peut s'exprimer [167] :

$$J = -\frac{D_S \gamma_S \Omega^{1/3}}{k_B T} \frac{\partial k}{\partial s} \quad (4.3)$$

avec D_S la constante de diffusion de surface ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), γ_S l'énergie de surface libre (tension de surface en $\text{J}.\text{m}^{-2}$), Ω le volume de matière transporté (m^3), k_B la constante de Boltzmann ($\text{J}.\text{K}^{-1}$), T la température absolue (K) et $\partial k/\partial s$ le gradient de la courbure locale où $k = 1/R$ (R est le rayon de la courbure locale du contour exprimé en m) et s l'abscisse curviligne du contour de diffusion (m).

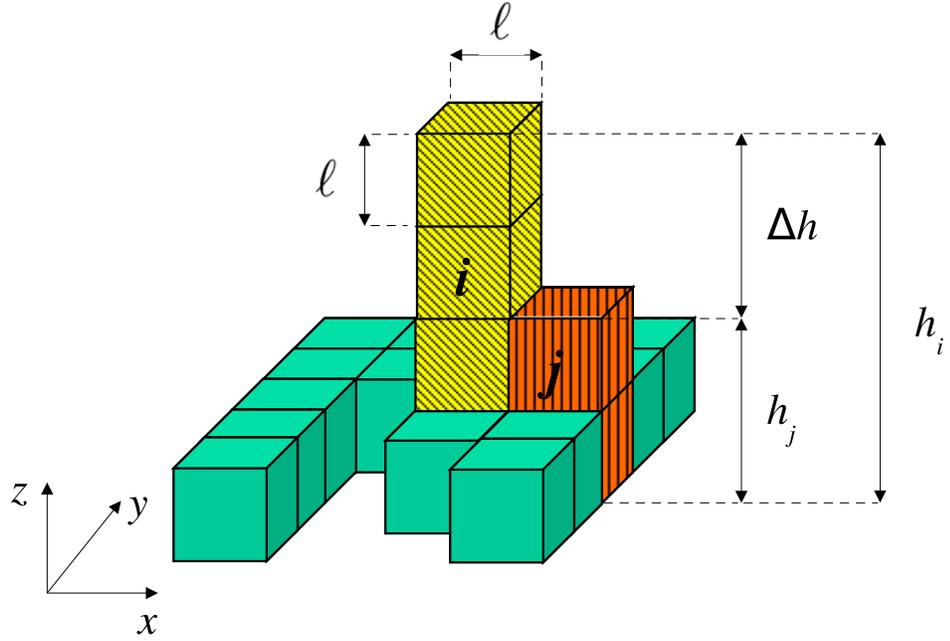


FIG. 4.4 – Représentation schématique des mesures caractéristiques du système dans le cas d'un substrat parfait.

En supposant que la masse est conservée pendant un temps dt pour un élément ds du contour de diffusion on peut écrire [167] :

$$(J(s) - J(s + ds))\Omega dt = dz ds \quad (4.4)$$

avec dz le déplacement transversal local du contour de diffusion.

Dans notre système, le volume élémentaire de diffusion n'est pas un atome mais un élément de volume l^3 susceptible de se déplacer à chaque pas Monte-Carlo dans un plan orthogonal au plan (x,y) . En différentiant l'équation (4.3) par rapport à l'abscisse curviligne et en procédant par analyse dimensionnelle sur cette expression on peut interpréter cette nouvelle équation du point de vue des mesures caractéristiques du système présentées schématiquement sur la figure 4.4 dans le

cas d'un substrat parfait :

$$\frac{\partial J}{\partial s} = -\frac{D_S \gamma_S \ell}{\Delta h \ell^2 k_B T} \quad (4.5)$$

avec $\ell = \Omega^{1/3}$ la dimension caractéristique du volume cubique³ constitutif du domaine cristallin i diffusant pendant le temps dt et Δh la différence de hauteur entre deux domaines cristallins séparés par la distance ℓ dans le plan de la couche. De façon équivalente, l'équation (4.4) peut être reformulée :

$$\frac{\partial J}{\partial s} = -\frac{\Delta h}{\ell^3 \Delta t} \quad (4.6)$$

Finalement, en combinant les équations (4.5) et (4.6) on obtient :

$$\Delta h = \sqrt{\frac{\ell^2 D_S \gamma_S \Delta t}{k_B T}} \quad (4.7)$$

Si on suppose au premier ordre que le tenseur des contraintes dans le film est diagonal (par exemple pour une phase cristalline cubique), la variation d'énergie nécessaire à l'évolution de la hauteur du site i reliée à la rugosité locale du film mince Δh en considérant le travail des forces élastiques, le module d'Young Y et le coefficient de Poisson ν , s'exprime :

$$\Delta E_{h_i} = Y(1 + \nu) \Delta h \ell (h_i(t + \Delta t) - h_i(t)) \quad (4.8)$$

$$\Delta E_{h_i} = Y(1 + \nu) \ell^2 \sqrt{\frac{D_S \gamma_S \Delta t}{k_B T}} (h_i(t + \Delta t) - h_i(t)) \quad (4.9)$$

où $(h_i(t + \Delta t) - h_i(t))$ est l'évolution locale de la hauteur du film dans la direction z au niveau du site i pour un intervalle de temps Δt et ℓ le déplacement dans le

³Le volume de ce cube est de 1 nm^3 dans le cas d'un substrat parfait et la taille d'une maille conventionnelle cubique d'oxyde d'yttrium pur est de l'ordre de 5 \AA à température ambiante (la taille d'une maille conventionnelle de YSZ est très proche de cette valeur). Chaque cube contient donc approximativement 8 mailles cristallines conventionnelles de YSZ; chaque maille étant un cubique à faces centrées contenant 12 atomes, un cube est composé de 100 atomes environ. Ce calcul rapide montre que dans le plan (x,y) comme dans la direction z la taille des domaines peut atteindre plusieurs centaines d'atomes ce qui justifie une échelle de taille nanométrique pour cette approche.

plan (x,y) relié au coefficient de Poisson ν .

On déduit de l'équation (4.9) la variation d'énergie nécessaire à l'évolution de la hauteur du domaine i par rapport aux domaines j adjacents (plus proches voisins) dans le cas d'un substrat plan comme dans le cas d'un substrat présentant des défauts de surface⁴ :

$$\Delta E_i = A \ell_i^2 \sum_{j=1}^{NN} (h_i - h_j) \quad (4.10)$$

$$A = Y(1 + \nu) \sqrt{\frac{D_S \gamma_S \Delta t}{k_B T}} \quad (4.11)$$

avec NN le nombre total des plus proches voisins du domaine i (différent de quatre dans le cas d'un substrat présentant des défauts de surface) et ℓ_i la longueur caractéristique de la taille d'un domaine cristallin dans le plan (x,y) ; en effet dans le cas d'un substrat rugueux, la dimension d'un domaine cristallin est directement liée à la densité surfacique de défauts. Le paramètre A , homogène à une densité volumique d'énergie (J.m^{-3}), permet d'exprimer une densité d'énergie linéique $A \ell_i^2$ (J.m^{-1}), responsable de l'énergie liée à la rugosité locale du film mince par la différence de hauteur entre un domaine i et l'ensemble de ses plus proches voisins.

Dans notre modèle nous considérons un film mince polycristallin composé de domaines monocristallins dont l'orientation cristallographique peut évoluer vis à vis de celles des domaines voisins et vis à vis de l'orientation cristallographique du substrat. De façon très générale, la présence d'une interface entre deux domaines cristallins i et j d'orientations cristallographiques différentes induit l'apparition d'un gradient de pression Δp_{ij} au niveau du joint de grain [164] :

$$\Delta p_{ij} = 2\gamma_{jg} \left(\frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_j} \right) \quad (4.12)$$

avec R_i (resp. R_j) le rayon de la sphère équivalente au domaine cristallin i (resp.

⁴Dans le cas d'un substrat présentant une distribution aléatoire de défauts de surface, ℓ est la valeur moyenne de la taille des domaines.

au domaine cristallin j) et $2\gamma_{jg}$ l'énergie d'interface au niveau du joint de grain due à la différence d'orientation cristallographique. Un grain peut être formé de plusieurs domaines adjacents présentant la même orientation cristallographique. Par conséquent, la croissance d'un grain est équivalente à l'évolution cristallographique des domaines cristallins plus proches voisins.

En considérant les mesures caractéristiques du système appliquées à l'équation (4.12), nous pouvons exprimer simplement l'énergie nécessaire à l'évolution cristallographique d'un domaine en dérivant l'expression du travail de la force à partir du gradient de pression introduit par l'équation (4.12) soit :

$$\Delta E_{d_i} = 2\gamma_{jg}\ell^2 \left(\frac{1}{h} + \frac{1}{\ell} \right) (d_i(t + \Delta t) - d_i(t)) \quad (4.13)$$

$$\Delta E_{d_i} = 2\gamma_{jg} \left(\frac{\ell^2}{h} + \ell \right) (d_i(t + \Delta t) - d_i(t)) \quad (4.14)$$

avec $(d_i(t + \Delta t) - d_i(t))$ l'évolution de la distance interréticulaire de la famille de plans correspondant à une des interfaces verticales entre domaines ou à l'interface horizontale entre un domaine et le substrat. La valeur de d_i est définie par $d_i = 1/|\mathbf{r}_i|$ avec \mathbf{r}_i le vecteur du réseau réciproque (m^{-1}) orthogonal à la famille de plans considérée. En conclusion, l'évolution de l'orientation cristallographique d'un domaine est directement liée à l'évolution de la distance interréticulaire donnée par l'équation (4.14).

De l'équation (4.14) on déduit la variation d'énergie nécessaire à l'évolution des orientations cristallographiques dans le plan horizontal et dans le plan vertical du domaine i par rapport aux domaines j plus proches voisins dans le cas d'un substrat présentant des défauts de surface :

$$\Delta E_{d_{hi}} = B \left(\frac{\ell_i^2}{h_i} + \ell_i \right) \sum_{j=1}^{NN} (d_{hi} - d_{hs} - (d_{hj} - d'_{hs})) \quad (4.15)$$

$$\Delta E_{d_{vi}} = C \left(\frac{\ell_i^2}{h_i} + \ell_i \right) \sum_{j=1}^{NN} (d_{vi} - d_{vs} - (d_{vj} - d'_{vs})) \quad (4.16)$$

avec B l'énergie d'interface dans le plan horizontal c'est à dire entre le domaine i et le substrat et C l'énergie d'interface dans le plan vertical donc entre le domaine i et un domaine plus proche voisin. Les paramètres d_{hi} et d_{hj} sont les distances interréticulaires des familles de plans des domaines i et j dans le plan horizontal (d_{vi} et d_{vj} correspondent aux mêmes paramètres mais dans le plan vertical donc selon la direction normale au plan de l'interface). Les paramètres d_{hs} et d'_{hs} sont les distances interréticulaires des familles de plans du substrat dans le plan horizontal respectivement au niveau du domaine i et au niveau du domaine j (d_{vs} et d'_{vs} correspondent aux mêmes paramètres mais dans le plan vertical). On modélise les défauts planaires d'un substrat rugueux (marches atomiques) par une modification locale du paramètre de maille du substrat dans le plan horizontal et selon la normale au plan de l'interface ; l'ensemble des paramètres cristallographiques que nous venons d'introduire sont représentés de façon schématique sur la figure 4.5 dans le cas d'un substrat rugueux. Dans le cas d'un substrat sans défauts de surface, les équations (4.15) et (4.16) peuvent être modifiées en écrivant $d_{hs} = d'_{hs}$ et $d_{vs} = d'_{vs}$ soit :

$$\Delta E_{d_{hi}} = B \left(\frac{\ell_i^2}{h_i} + \ell_i \right) \sum_{j=1}^{NN} (d_{hi} - d_{hj}) \quad (4.17)$$

$$\Delta E_{d_{vi}} = C \left(\frac{\ell_i^2}{h_i} + \ell_i \right) \sum_{j=1}^{NN} (d_{vi} - d_{vj}) \quad (4.18)$$

tandis que l'équation (4.10) reste inchangée.

Les valeurs initiales des paramètres d_{hi} et d_{vi} sont comprises entre les valeurs supérieures et inférieures des distances interréticulaires respectivement dans le plan horizontal et dans le plan vertical. Arbitrairement, nous avons limité le choix des paramètres d_{hi} et d_{vi} à des valeurs comprises entre 0.5 Å et 2.5 Å soit 0.5, 1, 1.5 et 2.5 Å. Ces paramètres virtuels permettent de simuler des distances interréticulaires plus ou moins importantes qui, par rapport au système expérimental de référence, représentent aux extrêmes les distances interréticulaires des familles de plans (100) et (111) de YSZ respectivement pour 0.5 et 2.5 Å. Par souci de simplicité, les pa-

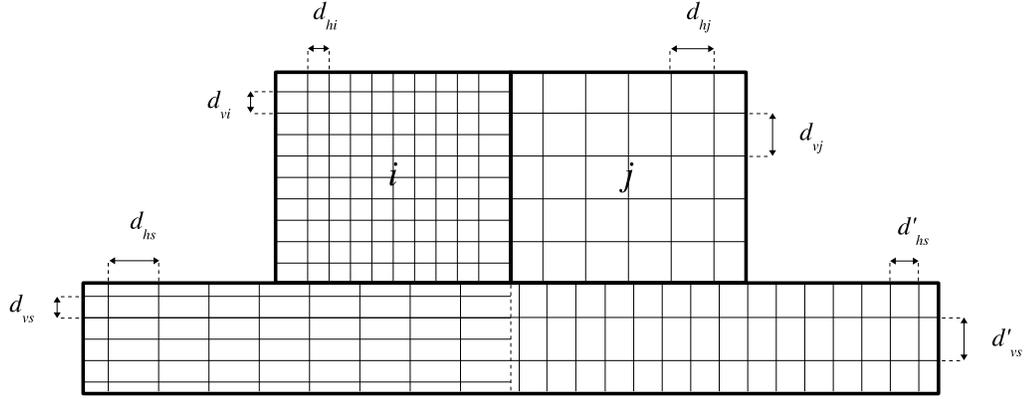


FIG. 4.5 – Paramètres cristallographiques utilisés pour le calcul des énergies $E_{d_{hi}}$ et $E_{d_{vi}}$ dans le cas d'un substrat rugueux.

ramètres d_{hs} et d_{vs} prennent les mêmes valeurs. On suppose que les paramètres cristallographiques du substrat n'évoluent pas au cours du calcul.

Dans de précédentes études Monte-Carlo concernant les simulations de films minces polycristallins, seule la réorientation cristallographique des domaines était prise en compte [164–166]. Dans notre modèle, on considère trois aspects qui contribuent à l'énergie du film mince composé de grains monocristallins : l'énergie d'interface entre les domaines cristallins adjacents, l'énergie d'interface entre les domaines cristallins et le substrat, l'énergie liée à la rugosité de surface libre du film mince. La hauteur de chaque domaine élémentaire est susceptible d'évoluer pour simuler l'évolution de la rugosité de surface du film mince. Chaque domaine cristallin élémentaire i est caractérisé par trois paramètres d_{hi} , d_{vi} et h_i .

Au début du calcul, c'est à dire pour un temps t virtuel égal à 0 pas Monte-Carlo ou MCS pour '*Monte Carlo Step*', l'ensemble des domaines présente une hauteur de 1 nm (le film présente une surface libre plane) et des paramètres d'orientation cristallographique d_h et d_v choisis de façon aléatoire. Cependant, afin de simuler une amplitude de marche atomique plus ou moins élevée en surface du substrat, on choisi préférentiellement les valeurs les plus élevées possibles pour d_{vs} pour les domaines situés sur des zones du substrat présentant de grandes densités surfaciques de défauts. En d'autres termes, plus le nombre de voisins du domaine i est élevé et

plus la probabilité que le paramètre d_{vs} prenne une valeur élevée est importante.

Suite à cette étape d'initialisation, l'algorithme de simulation Monte-Carlo évolue dans le cadre du schéma classique de Metropolis introduit dans le chapitre précédent [1]. A chaque pas de l'algorithme, un domaine cristallographique i ainsi qu'un de ses plus proches voisins sont choisis aléatoirement parmi l'ensemble des 10^4 domaines que compte le film mince. La probabilité P d'évolution de chacun de ses paramètres caractéristiques (d_{hi} , d_{vi} et h_i) est obtenue à chaque itération grâce au pas élémentaire de Metropolis soit :

$$P = 1 \quad \text{si } \Delta E \leq 0, \quad (4.19)$$

$$P = e^{(-\beta\Delta E)} \quad \text{si } \Delta E > 0 \quad (4.20)$$

avec $\Delta E = E_2 - E_1$, E_1 et E_2 étant respectivement les énergies de la configuration du système à l'instant t et de la configuration susceptible d'être choisie pour le système à l'instant $t + 1$; ces quantités sont calculées avec les équations (4.15), (4.16) et (4.10) dans le cas d'un substrat rugueux et avec les équations (4.17), (4.18) et (4.10) dans le cas d'un substrat plan. On peut remarquer que l'évolution de la hauteur et de l'orientation cristallographique d'un domaine ne sont pas des évènements indépendants ce qui implique qu'un changement de hauteur est susceptible d'induire une modification de l'orientation cristallographique.

4.4 Analyse des résultats numériques

Tous les résultats numériques présentés dans les sections suivantes sont des moyennes sur un ensemble de cinq calculs.

Dans la section 4.4.1 d'abord nous analysons l'effet de l'état de surface du substrat (plan ou rugueux) sur le processus de mise en îlots ainsi que sur la modification des orientations cristallographiques selon la normale et dans le plan de l'interface. Pour cette étude nous avons fixé les paramètres A , B et C à des valeurs arbitraires pour mettre en évidence l'effet de l'état de surface du substrat d'un point de vue purement phénoménologique.

Dans la section 4.4.2 ensuite nous analyserons l'effet des valeurs relatives des paramètres A , B et C sur le processus de mise en îlots d'une part et sur l'évolution des orientations cristallographiques d'autre part en choisissant des valeurs arbitraires pour ces paramètres tels que $A \ll B, C$ et $B \ll A, C$ respectivement.

Dans la section 4.4.3 enfin nous présenterons le résultat du processus de mise en îlots dans le cas d'un substrat plan et dans le cas d'un substrat rugueux en considérant des valeurs déduites de la littérature et des conditions expérimentales pour les paramètres A , B et C .

4.4.1 Effet de l'état de surface du substrat sur les évolutions des orientations cristallographiques et des hauteurs des domaines

Le but de cette section est la mise en évidence de l'influence du type de substrat, c'est à dire parfait ou rugueux, sur les évolutions des orientations cristallographiques et des hauteurs des domaines élémentaires. Les valeurs des grandeurs A , B et C sont arbitrairement fixées : $A = 1 \text{ J.m}^{-3}$, $B = 1 \text{ J.m}^{-2}$ et $C = 1 \text{ J.m}^{-2}$.

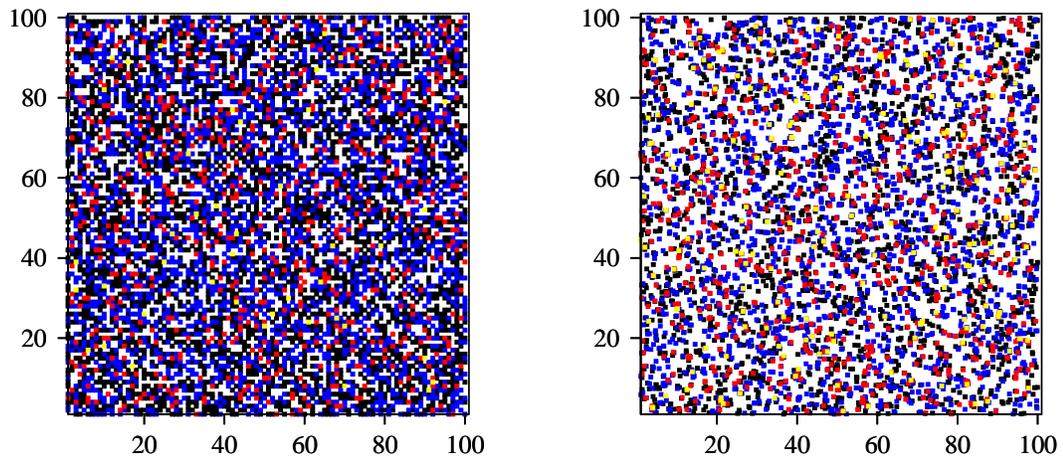


FIG. 4.6 – Résultat numérique de la fragmentation d'un film mince virtuel sur un substrat plan (gauche) et sur un substrat rugueux (droite) après $t = 10^9$ MCS. On représente les hauteurs $h = 1, 2, 3, 4$ nm respectivement avec les couleurs noir, bleu, rouge et jaune. Le substrat apparaît en blanc. Les paramètres sont $A = 1 \text{ J.m}^{-3}$, $B = 1 \text{ J.m}^{-2}$ et $C = 1 \text{ J.m}^{-2}$.

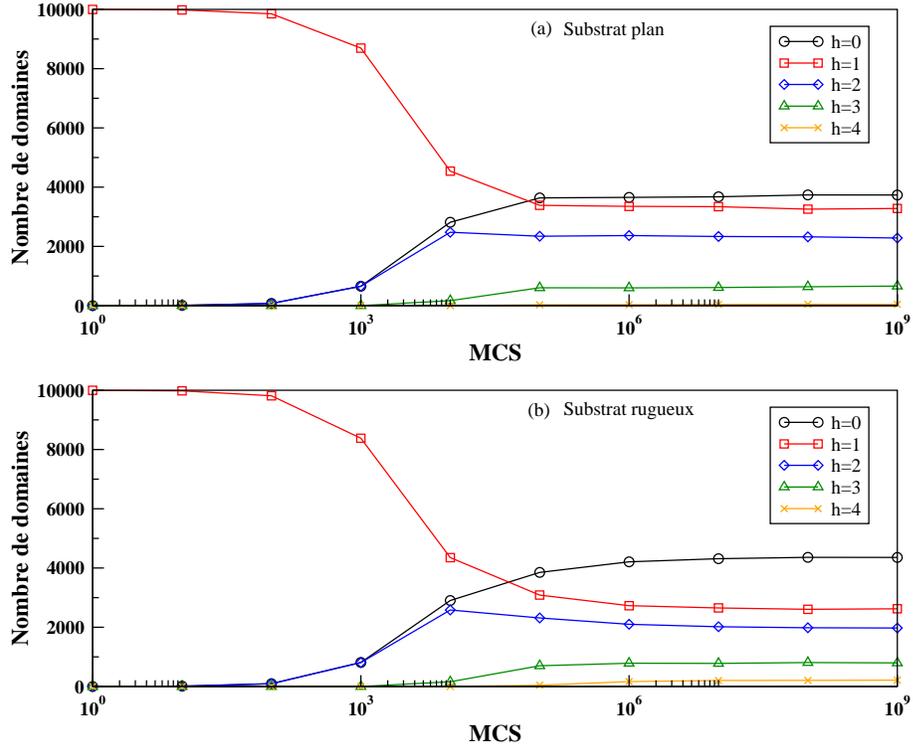


FIG. 4.7 – Evolution du nombre de domaines présentant les hauteurs $h = 0, 1, 2, 3, 4$ nm en fonction du temps Monte-Carlo dans le cas d'un substrat plan (a) et d'un substrat avec des défauts de surface (b). Les paramètres sont $A = 1 \text{ J.m}^{-3}$ et $B = C = 1 \text{ J.m}^{-2}$.

La figure 4.6 illustre le résultat numérique de la fragmentation d'un film mince virtuel sur un substrat plan (gauche) et sur un substrat rugueux (droite) après $t = 10^9$ MCS. On observe clairement un plus grand nombre de domaines présentant une hauteur de 4 nm ainsi qu'une surface libre de substrat plus importante ce qui démontre un processus de mise en îlots plus efficace dans le cas d'un substrat rugueux (droite) par rapport à un substrat plan (gauche).

Ces résultats sont confirmés par les figures 4.7 (a) et 4.7 (b) qui présentent l'évolution de la hauteur des domaines cristallins en fonction du temps Monte-Carlo respectivement dans le cas d'un substrat plan (a) et dans le cas d'un substrat rugueux (b). On remarque sur ces deux figures une augmentation du nombre de domaines de hauteur nulle jusqu'à un état d'équilibre à partir de $t = 10^6$ MCS. Pen-

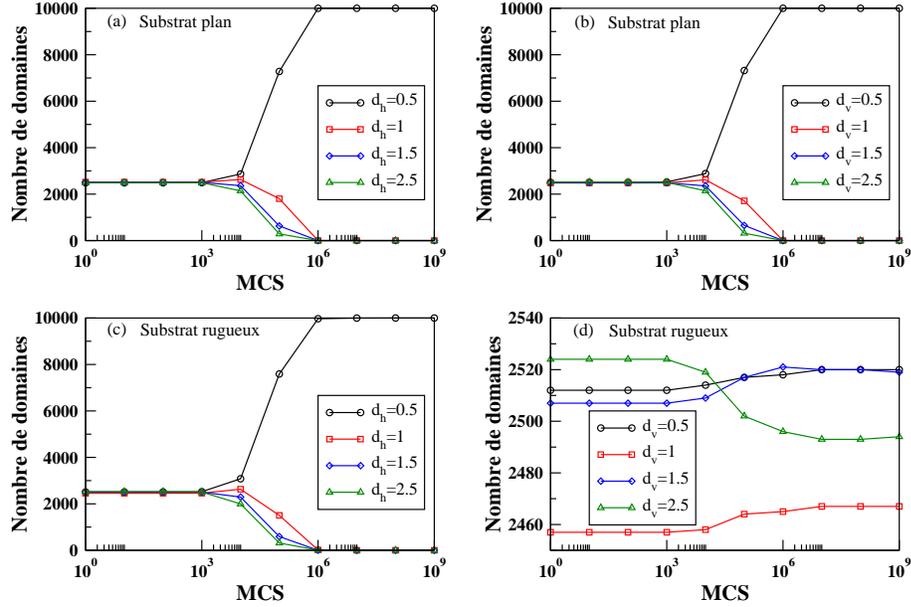


FIG. 4.8 – Evolution du nombre de domaines présentant les orientations cristallographiques $d_h = 0.5, 1, 1.5, 2.5$ Å dans le plan horizontal et $d_v = 0.5, 1, 1.5, 2.5$ Å dans le plan vertical, respectivement en (a) et (b), en fonction du temps Monte-Carlo pour un substrat plan. Les mêmes grandeurs sont représentées, respectivement en (c) et (d), dans le cas d'un substrat avec des défauts de surface. Les paramètres sont $A = 1 \text{ J.m}^{-3}$ et $B = C = 1 \text{ J.m}^{-2}$.

dant le même intervalle de temps Monte-Carlo, le nombre de domaines présentant des hauteurs h égales à 2, 3 et 4 nm augmente tandis que le nombre de domaines de hauteur égale à 1 nm diminue. On peut remarquer une différence entre ces deux figures vis à vis du nombre de domaines de hauteur $h = 0$ nm ; en effet, on observe un plus grand nombre de domaines présentant une hauteur nulle pour un substrat rugueux, ce qui confirme qualitativement que le processus de mise en îlots est plus efficace dans ce cas. Les calculs numériques illustrent clairement une croissance en hauteur des domaines cristallins plus importante dans le cas d'un substrat rugueux vis à vis d'un substrat plan. Au premier ordre, le modèle physique traduit la transition {îlots 2D \rightarrow îlots 3D} démontrée par la figure 4.1. On observe donc une bonne correspondance qualitative entre les résultats numériques des figures 4.6 et 4.7 et les résultats expérimentaux de Bachelet *et coll.* [22–24].

Les figures 4.8 (a) et 4.8 (b) illustrent l'évolution des orientations cristallographiques d_h et d_v en fonction du temps Monte-Carlo dans le cas d'un substrat plan et les figures 4.8 (c) et 4.8 (d) représentent la même tendance mais dans le cas d'un substrat avec des défauts de surface. Les figures 4.8 (a) et 4.8 (b) montrent que dans le cas d'un substrat plan tous les domaines évoluent d'une orientation cristallographique aléatoire vers une orientation cristallographique unique dans le plan horizontal comme dans le plan vertical de l'interface ce qui correspond à une distribution d'îlots parfaitement épitaxiés. Dans ces deux cas, chaque domaine élémentaire tend à adopter l'orientation cristallographique de plus basse énergie à partir de $t = 10^6$ MCS. La figure 4.8 (d) démontre que dans le cas d'un substrat rugueux, une partie non négligeable des domaines élémentaires ne peut développer l'orientation cristallographique de plus basse énergie selon la normale au plan de l'interface ce qui implique que contrairement au cas d'un film mince reposant sur un substrat plan, l'orientation cristallographique selon la normale au plan de l'interface est susceptible d'atteindre des valeurs élevées dans le cas d'un substrat rugueux. Ce résultat est extrêmement intéressant puisqu'il confirme les résultats de Bachelet *et coll.* [22–24] qui démontrent que à la modification de la morphologie des îlots est associée une modification des relations d'épitaxie. En effet les résultats de la figure 4.8 montrent qu'une partie non négligeable des domaines cristallins reposant sur un substrat rugueux tendent à adopter des orientations cristallographiques telles que la distance interréticulaire des plans atomiques selon la normale au plan de l'interface soit élevée. Ces résultats numériques illustrent au premier ordre la modification des relations d'épitaxie $\{(100)_{\text{YSZ}} \parallel (0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}\} \rightarrow \{(111)_{\text{YSZ}} \parallel (0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}\}$ associée à la transition $\{(a) \text{ îlots 2D} \rightarrow (b) \text{ îlots 3D}\}$ (cf figure 4.1). On peut remarquer cependant que notre modèle est inadapté pour simuler la modification des orientations dans le plan de l'interface.

Dans la prochaine section nous mettons en évidence l'influence des facteurs A , B et C sur l'évolution des hauteurs et des orientations cristallographiques.

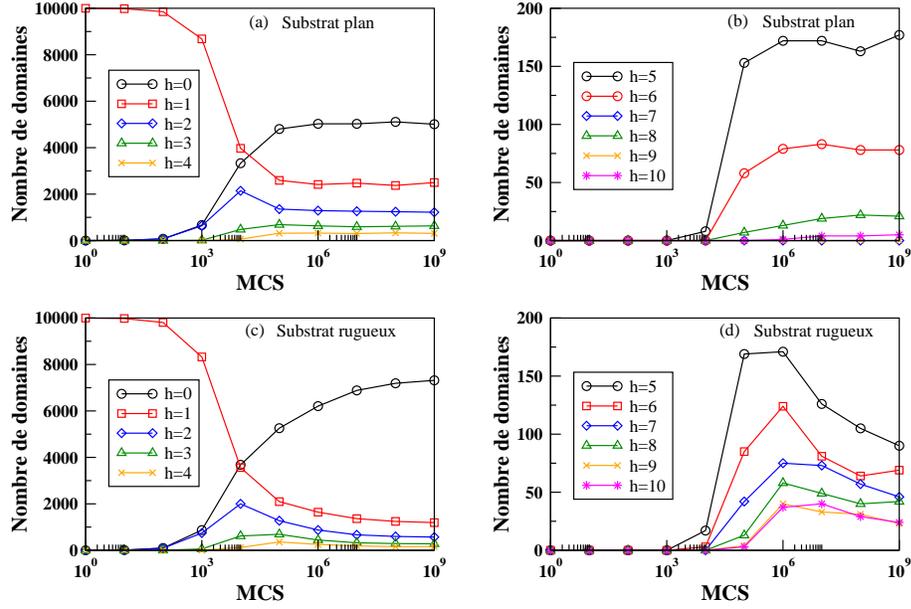


FIG. 4.9 – Evolution du nombre de domaines présentant les hauteurs $h = 0, 1, 2, 3, 4$ nm (a) et $h = 5, 6, 7, 8, 9, 10$ nm (b) en fonction du temps Monte-Carlo (MCS) dans le cas d'un substrat plan. Les mêmes grandeurs sont représentées, respectivement en (c) et (d), dans le cas d'un substrat rugueux. Les paramètres sont $A = 10^{-5} \text{ J.m}^{-3}$ et $B = C = 10^5 \text{ J.m}^{-2}$.

4.4.2 Influence des paramètres A , B et C sur les évolutions des hauteurs et des orientations cristallographiques des domaines

De façon analogue à la section précédente, les valeurs des paramètres A , B et C sont choisies de manière arbitraire mais avec des ordres de grandeur très différents pour mettre en évidence leurs effets respectifs sur l'évolution des hauteurs et des orientations cristallographiques des domaines cristallins.

La figure 4.9 illustre l'évolution de la hauteur des domaines en fonction du temps Monte-Carlo pour $A = 10^{-5} \text{ J.m}^{-3}$ et $B = C = 10^5 \text{ J.m}^{-2}$ dans le cas d'un substrat parfait, sur les figures 4.9 (a) et (b) et dans le cas d'un substrat avec des défauts de surface, sur les figures 4.9 (c) et (d). Ces figures présentent l'évolution du nombre de domaines ayant des hauteurs comprises entre $h = 0$ nm et $h = 10$ nm pour les deux types de substrats. L'évolution du nombre de domaines dont les

hauteurs sont comprises entre $h = 0$ nm et $h = 4$ nm démontre que la mise en îlots est plus rapide et plus importante pour ces paramètres que dans le cas de la figure 4.7. Le nombre de domaines démontrant des hauteurs comprises entre $h = 5$ nm et $h = 10$ nm augmente jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint pour $t = 10^9$ MCS. On peut remarquer que l'évolution du nombre de domaines présentant des hauteurs comprises entre 0 et 4 nm sur la figure 4.9 (a) démontre exactement la même tendance que dans le cas présenté sur la figure 4.7 (a) dans le cas d'un substrat plan. Les figures 4.9 (b) et (d) donnent le nombre de domaines présentant des hauteurs supérieures à 4 nm. Dans le cas d'un substrat rugueux, le mécanisme de mise en îlots est plus important pour $t = 10^9$ MCS. De plus, le nombre de domaines présentant des hauteurs $h = 5, 6, 7, 8$ nm n'est pas négligeable. Dans le cas de la figure 4.9 (d) correspondant à un substrat avec défauts de surface, il y a plus de domaines qui croissent en hauteur par rapport au cas de la figure 4.9 (b).

La figure 4.10 présente l'évolution des orientations cristallographiques d_h et d_v en fonction du nombre de pas Monte-Carlo pour $A = 1 \text{ J.m}^{-3}$, $B = 10^{-5} \text{ J.m}^{-2}$ et $C = 1 \text{ J.m}^{-2}$ dans le cas d'un substrat plan (a), (b) et dans le cas d'un substrat rugueux (c), (d). L'évolution du paramètre d_h est très différente de celle observée sur la figure 4.8 pour un substrat plan comme pour un substrat rugueux tandis que le paramètre d_v suit la même tendance que dans l'étude précédente. Comme la valeur choisie pour B est très faible vis à vis des valeurs de A et C , cela induit une très faible énergie d'interface entre les domaines et le substrat ; en d'autres termes la couche est très faiblement liée au substrat. En pratique, la probabilité d'évolution de d_h sera proche de 1 à chaque pas Monte-Carlo ce qui implique la tendance aléatoire de la répartition des valeurs de d_h observées sur la figure 4.10. L'équilibre n'est pas atteint pour les cas (a) et (c) de la figure 4.10 ce qui implique que les valeurs de d_h sont susceptibles de poursuivre leur évolution pour des temps de calcul supérieurs à $t = 10^9$ MCS. On peut remarquer que l'influence de la valeur du paramètre C est identique à celle du paramètre B .

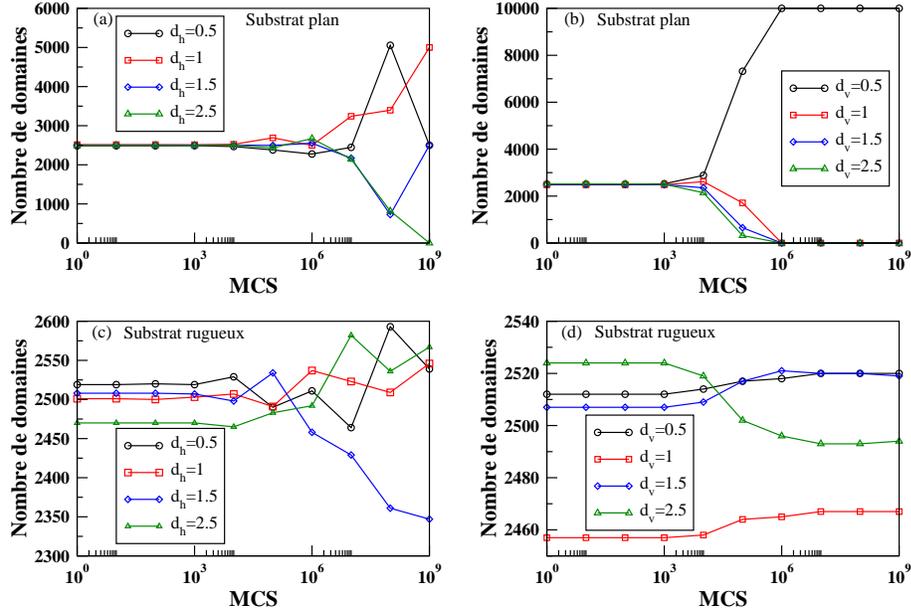


FIG. 4.10 – Evolution du nombre de domaines présentant les orientations cristallographiques $d_h = 0.5, 1, 1.5, 2.5$ Å dans le plan horizontal et $d_v = 0.5, 1, 1.5, 2.5$ Å dans le plan vertical, respectivement en (a) et (b), en fonction du temps Monte-Carlo pour un substrat plan. Les mêmes grandeurs sont représentées, respectivement en (c) et (d), dans le cas d'un substrat rugueux. Les paramètres sont $A = 1 \text{ J.m}^{-3}$, $B = 10^{-5} \text{ J.m}^{-2}$ et $C = 1 \text{ J.m}^{-2}$.

4.4.3 Comparaison directe des résultats numériques avec l'expérience : utilisation de paramètres expérimentaux

Dans les deux sections précédentes, nous avons mis en évidence un démouillage plus efficace et une sélection des distance interréticulaires les plus importantes dans la direction normale au plan de l'interface dans le cas d'un film mince reposant sur un substrat rugueux. Nous avons de plus étudié qualitativement l'influence des valeurs relatives des paramètres A , B et C sur le processus de démouillage et d'évolution des orientations cristallographiques dans le cas d'un substrat plan comme dans le cas d'un substrat rugueux. Dans cette troisième section nous présentons les résultats de mise en îlots de films minces virtuels reposant sur des substrats plans ou rugueux en considérant des paramètres physiques A , B et C dérivés de la littérature expérimentale. Le paramètre A est calculé à partir de l'équation (4.11)

soit :

$$A = Y(1 + \nu) \sqrt{\frac{D_s \gamma_s \Delta t}{k_B T}}$$

avec $Y = 300$ GPa, $\nu = 0.3$ et $D_s = 8.10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [168]; $\gamma_s = 620.10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ [169]. La température T et le pas de temps Δt sont évalués en considérant que le processus de mise en îlots est achevé (pour un substrat plan comme pour un substrat rugueux) lors du traitement thermique final des couches minces à 1500°C pendant 15 min ; on choisi donc $T = 1500^\circ\text{C} = 1773\text{K}$, $\Delta t = 9.10^{-7} \text{ s}$ (900 s pour un temps de simulation total de 10^9 pas Monte-Carlo) et $k_B \sim 1.38.10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. On a donc $A = 1755.10^{13} \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$.

La phase YSZ étant à symétrie cubique on peut considérer que la valeur de la tension superficielle γ_s est au premier ordre indépendante de l'orientation cristallographique ; les données de la littérature proposent en effet une variation relative de $\sim 20 \%$ pour γ_s sur l'ensemble des orientations [169]. Par conséquent, on propose de prendre B et C tels que $B = C = 2\gamma_{jg} = 2\gamma_s = 1240.10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$.

La figure 4.11 (haut) illustre qualitativement la proportion de substrat visible dans le cas d'un substrat plan (gauche) et dans le cas d'un substrat indented (droite). Les carrés noirs représentent les îlots de hauteur 1 nm et les autres îlots présentent une hauteur d'autant plus importante que leur couleur est claire. Ces films minces virtuels vérifient sans surprise la tendance déjà démontrée par la figure 4.6. On peut remarquer cependant que l'utilisation de paramètres réels permet de caractériser de façon encore plus évidente la croissance en hauteur et l'efficacité du démouillage dans le cas d'un substrat rugueux. Il est intéressant de mettre ces images en parallèle des observations AFM de Bachelet *et coll.* introduites précédemment au chapitre 2 et reprises sur la figure 4.11 (bas). On peut remarquer en effet, dans le cas d'un film mince virtuel reposant sur un substrat plan, un processus de mise en îlots homogène et modéré conduisant à un réseau d'îlots interconnectés ce qui correspond qualitativement au cas de l'image expérimentale de gauche pour laquelle les îlots plats, recouvrant une bonne partie du substrat, sont très proches les uns des autres. Dans le cas d'un film mince virtuel reposant sur un substrat rugueux, le démouillage

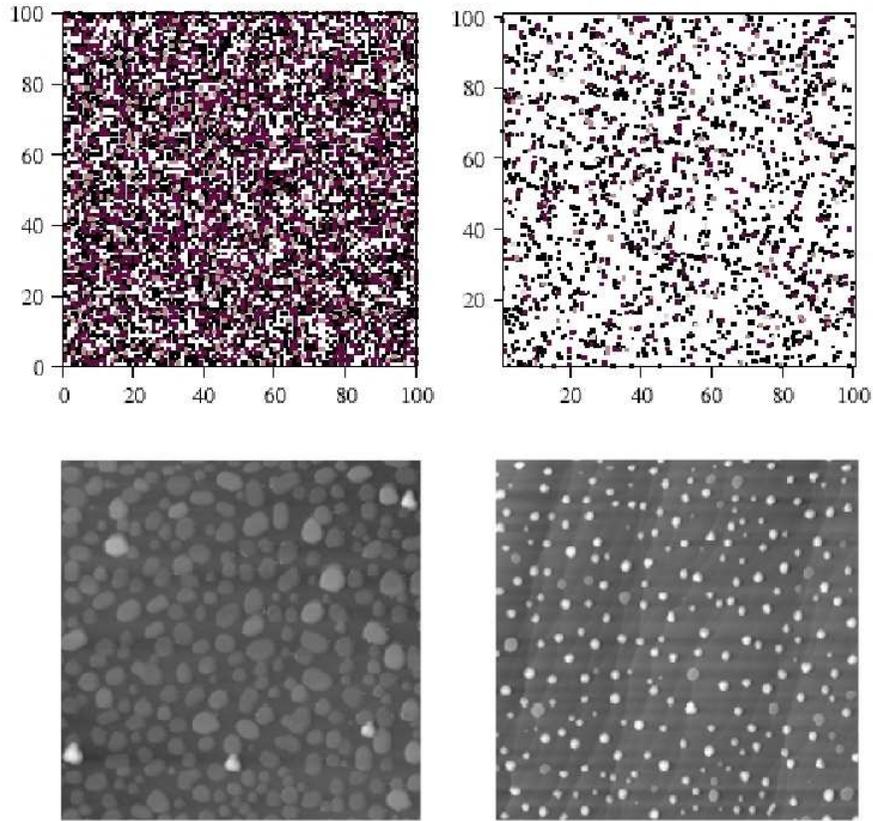


FIG. 4.11 – Mise en évidence de la forme des nanoîlots YSZ virtuels (images du haut) en fonction de l'état de surface du substrat $(0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ plan (gauche) et rugueux (droite). Les paramètres sont $A = 1755.10^{13} \text{ J.m}^{-3}$ et $B = C = 1240.10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$. Images AFM (bas) de nanoîlots YSZ réels sur un substrat $(0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ plan (gauche) et sur un substrat rugueux (droite). D'après Bachelet *et coll.* [23].

conduit à une distribution d'îlots beaucoup plus éloignés les uns des autres; cette tendance est en très bon accord avec la distribution des îlots bombés que l'on peut observer sur l'image expérimentale de droite.

Ces observations et comparaisons entre les résultats des simulations Monte-Carlo prenant en compte les paramètres physiques réels et les résultats expérimentaux de Bachelet *et coll.* [22–24] illustrent de manière très nette la pertinence de notre modèle physique.

4.4.4 Discussion

Le modèle physique démontre d'une part que les défauts de surface sont responsables d'un processus de mise en îlots plus important vis à vis du processus de mise en îlots sur un substrat sans défauts. L'interprétation physique de ce résultat est en fait une généralisation de l'explication présentée par Olivi-Tran *et coll.* dans la référence [147]. Dans cet article était proposé un modèle similaire à celui présenté dans ce chapitre mais dans le cas d'un substrat quasicristallin pour lequel la localisation des domaines cristallins correspondait à un pavage de Penrose (c'est à dire que chaque domaine cristallin qui compose la couche est entouré par 5, 6 ou 7 voisins). Les auteurs ont en effet démontré que l'influence de la géométrie du substrat, c'est à dire la densité surfacique de défauts, induit des contraintes dans le film mince. En d'autres termes, les domaines cristallins entourés par le plus grand nombre de voisins sont soumis à une contrainte plus importante que les autres. Au voisinage de ces domaines, le processus de mise en îlots du film mince est plus important conduisant à une croissance en hauteur plus efficace. Dans notre modèle un film mince avec défauts de surface est traduit par une distribution aléatoire des domaines cristallins et certains d'entre eux disposent d'un plus grand nombre de voisins directs que d'autres. Par analogie avec l'explication précédente, on peut interpréter l'importance du processus de mise en îlots du film mince sur un substrat avec défauts de surface vis à vis d'un substrat sans défauts comme l'effet direct des contraintes imposées par les défauts de surface. Ce résultat est cohérent avec les observations de Bachelet *et coll.* qui démontrent que la formation des 'îlots 3D' est favorisée au niveau des marches atomiques donc au niveau des zones de plus fortes contraintes en surface d'un substrat rugueux.

Les résultats numériques montrent d'autre part que les orientations cristallographiques correspondant à des distances interréticulaires importantes sont favorisées selon la normale au plan de l'interface en surface d'un substrat rugueux tandis qu'elles sont éliminées dans le cas d'un substrat plan. La correspondance qualitative avec les résultats de Bachelet *et coll.* est correcte puisque les îlots $(111)_{YSZ}$

qui apparaissent majoritairement en surface d'un substrat rugueux correspondent à une distance interréticulaire selon la normale au plan de l'interface, $d_{(111)YSZ}$, supérieure à la distance interréticulaire dans le plan, $d_{(100)YSZ}$, des îlots $(100)YSZ$ observés en surface d'un substrat plan⁵.

A la lumière de ces résultats et des résultats des calculs *ab initio* présentés au chapitre 2 on peut proposer une interprétation générale des résultats expérimentaux de Bachelet *et coll.* [22–24].

Comme nous venons de le démontrer, les îlots qui apparaissent au niveau des défauts d'un substrat rugueux subissent une croissance en hauteur plus importante que des îlots sur un substrat plan. En conséquence l'aire de contact entre les îlots et la surface d'un substrat rugueux diminue ce qui implique que le coût énergétique de création de l'interface (3) rapporté à l'énergie interne totale de l'îlot est plus faible que ce qu'il est dans le cas d'un substrat parfait (cf. chapitre 2). Par conséquent, la formation des îlots $(111)YSZ$ est favorisée au niveau des défauts de surface du substrat ce qui est cohérent avec la tendance de la figure 4.8 de ce chapitre qui démontre que les distances interréticulaires les plus grandes sont globalement favorisées sur un substrat avec des défauts de surface comme des marches atomiques. Les interfaces (1) et (2) apparaissent préférentiellement sur un substrat parfait, pour lequel les distances interréticulaires les plus faibles sont favorisées selon la normale au plan de l'interface (cf. figure 4.8), tandis que l'interface (3) ne peut être stabilisée que au voisinage des défauts de surface.

Le modèle phénoménologique Mont-Carlo à l'échelle nanométrique que nous avons introduit dans ce chapitre permet de compléter l'étude *ab initio* à l'échelle atomique présentée au chapitre 2. On comprend donc que pour un substrat parfait on n'observe presque que des îlots $(100)YSZ$ tandis que dans le cas d'un substrat rugueux les îlots $(111)YSZ$ sont majoritaires.

⁵En effet, $d_{(100)YSZ} = a_{YSZ}$ et $d_{(111)YSZ} = \sqrt{3}a_{YSZ}$ on a donc immédiatement $d_{(111)YSZ} > d_{(100)YSZ}$.

4.5 Conclusion

Nous avons modélisé la mise en îlots d'un film mince polycristallin à l'aide d'un algorithme Monte-Carlo en tenant compte de l'évolution de la rugosité de surface et de l'orientation cristallographique des domaines cristallins constituant le film. Le modèle physique permet de calculer l'énergie nécessaire pour qu'un domaine cristallin donné puisse diffuser et/ou modifier son orientation cristallographique vis à vis de ses plus proches voisins ou du substrat en fonction de l'énergie de surface libre, de l'énergie des joints de grains, de l'énergie d'interface, de la constante de diffusion de surface et de l'élasticité du film mince.

On observe un processus de mise en îlots plus important ainsi qu'une sélection des plus grandes distances interréticulaires selon la normale au plan de l'interface dans le cas d'un substrat présentant une surface rugueuse due à la présence de marches atomiques. Ces résultats numériques, couplés aux résultats *ab initio* du chapitre 2 permettent d'interpréter les observations expérimentales de Bachelet *et coll.* [22–24] sur le système $\{\text{YSZ}||(\text{0001})_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}\}$.

Nous présentons dans le chapitre suivant un modèle à l'échelle nanométrique couplé à un algorithme Monte-Carlo classique pour simuler la mise en îlots de couches minces solides épitaxiées synthétisées par des procédés de type PVD-CVD. Une partie de cette étude est dédiée à la mise en évidence d'une différence de comportement lors du processus de mise en îlots entre des couches minces synthétisées par voie sol-gel vis à vis de couches minces obtenues par PVD-CVD.

CHAPITRE 5

APPROCHE MONTE-CARLO DE LA MISE EN ÎLOTS DE COUCHES MINCES SYNTHÉTISÉES PAR PVD-CVD

5.1 Introduction

Les problématiques de synthèse de nanoîlots auto-organisés semi-conducteurs ou métalliques (QDs) obtenue par des procédés de type PVD-CVD font l'objet de recherches très importantes. Les phénomènes physiques associés à la formation de ce type de structure ont été caractérisés à la fois par des approches théoriques [170–172] et expérimentales [64, 65], en particulier pour le système modèle {Ge||Si} [25–31] à cause de son importance technologique. Cependant, comme nous l'avons déjà mentionné dans les chapitres 2 et 4, la synthèse de structures nanométriques auto-organisées peut aussi être achevée à l'aide de procédés sol-gel. Les procédés de type PVD-CVD démontrent une différence fondamentale vis à vis des procédés de type sol-gel : la formation d'îlots discrets peut dans le premier cas être obtenue pendant le dépôt de matière tandis que dans le deuxième cas les îlots sont formés par traitement thermique après déposition du film mince sur le substrat.

L'objectif de ce chapitre est de proposer un modèle physique à l'échelle nanométrique couplé à un algorithme Monte-Carlo pour simuler le processus de mise en îlots des couches minces synthétisées par des procédé de type PVD-CVD ; on suppose que le processus de mise en îlots est induit par l'évolution de la rugosité de surface comme dans le modèle introduit au chapitre 4¹. Nous proposons en corollaire de comparer l'effet de l'épaisseur de la couche déposée sur le processus de mise en îlots en fonction du procédé de synthèse du film mince : PVD-CVD ou sol-gel. On utilise pour cette discussion le modèle physique introduit au chapitre précédent. On ne considère dans ce chapitre que des films minces reposant sur des

¹Ce processus de formation d'îlot n'est pas systématique pour les films synthétisé avec ce type de procédé, il existe beaucoup de modèles théoriques qui décrivent la formation d'îlots par des mécanismes de nucléation-croissance-coalescence.

substrats monocristallins plans.

La section 5.2 présente le modèle physique développé pour simuler la mise en îlots de films minces synthétisés par PVD-CVD ; la section 5.3 présente les résultats numériques relatifs à ce modèle suivis d'une comparaison entre le processus de mise en îlots de films formés par PVD-CVD vis à vis de films formés par sol-gel en fonction de l'épaisseur du film. La section 5.4 est la conclusion générale de ce chapitre.

5.2 Description du modèle physique

Le modèle physique concernant les films minces synthétisés par des procédés de type PVD-CVD est construit de façon analogue au modèle dédié à la simulation des couches minces synthétisées par voie sol-gel. Ce modèle est inspiré des travaux de Kawamura [173] et Russo [174] qui ont développé des modèles à l'échelle atomique couplés à des algorithmes Monte-Carlo pour simuler la formation de nanoîlots au cours du dépôt d'un film mince par un procédé de type PVD-CVD. Dans ces modèles l'énergie E_i de chaque atome i appartenant au film mince est exprimée comme la somme de ses énergies de liaisons et d'un terme d'énergie élastique [173, 174] :

$$E_i = NE_B - (E_{\text{atome } i \text{ lié au substrat}} - E_{\text{atome } i \text{ lié à la couche}}) \quad (5.1)$$

avec N le nombre de liaisons chimiques entre l'atome i considéré et ses plus proches voisins, E_B l'énergie d'une liaison chimique et E l'énergie élastique totale. Le terme entre parenthèse illustre la différence d'énergie élastique entre un atome dans la couche et un atome lié au substrat. Ce terme est toujours positif vu que un atome de la couche en contact avec le substrat est sous contrainte ce qui implique que l'énergie élastique $E_{\text{atome } i \text{ lié au substrat}}$ est supérieure à l'énergie élastique $E_{\text{atome } i \text{ lié à la couche}}$. A partir de l'équation (5.1) on déduit un modèle dans lequel un film mince monocristallin épitaxié est déposé sur un substrat cristallin parfait².

²On suppose un cas simple pour lequel le film mince est monocristallin ce qui évite de traiter de la présence de joints de grains entre domaines plus proches voisins.

On modélise le film mince par un réseau carré régulier de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ contenant 10^4 domaines cristallins dans le plan (x,y) ; chaque domaine i présente la hauteur h_i et la largeur ℓ . Un domaine subit à la fois l'effet de l'énergie de sa surface libre γ_s et un champ de contraintes élastiques induit par la différence de paramètre de maille entre le film mince et le substrat, ϵ . Au cours du procédé de dépôt de matière, un film mince d'épaisseur h présente une certaine densité d'énergie volumique induite par sa surface libre que l'on peut exprimer par γ_s/h . Par conséquent l'énergie de surface libre de chaque domaine cristallin i d'épaisseur h_i peut s'écrire $(\gamma_s h_i)/h$ et par suite l'énergie induite par la présence de la surface libre de chaque domaine i (reliée à NE_B dans l'équation (5.1)) constitutif de la couche est égale à $(\ell^2 \gamma_s h_i)/h$ avec ℓ^2 l'aire de la surface libre de chaque domaine. Le champ de contraintes élastiques impose une énergie élastique dans chaque domaine. Cette énergie élastique (reliée à $(E_{\text{atome } i \text{ lié au substrat}} - E_{\text{atome } i \text{ lié à la couche}})$ dans l'équation (5.1)) peut s'exprimer très simplement en supposant un comportement linéaire pour l'élasticité. De la même façon que dans le modèle présenté dans le chapitre précédent, on suppose que le tenseur des contraintes élastiques est diagonal. Par souci de cohérence avec les hypothèses précédentes on choisi une différence de paramètre de maille, ϵ , constante dans le plan horizontal. La force résultante dans le plan horizontal se résume à $2Y\epsilon\ell h_i$ avec ℓh_i l'aire d'une des quatre surfaces latérales d'un domaine i . Par conséquent, la force subie par le domaine i dans la direction z est égale à $\nu Y\epsilon\ell^2$. Ainsi, l'énergie élastique résultante, induite par la différence de paramètre de maille ϵ pour chaque domaine i , est égale au travail de la force élastique pour un déplacement élémentaire $\epsilon\ell$ dans le plan horizontal :

$$E = Y\epsilon(2\ell h_i + \nu\ell^2)\epsilon\ell \quad (5.2)$$

En utilisant un formalisme équivalent à celui introduit dans le chapitre précédent, l'énergie d'un domaine i par rapport à ses plus proches voisins peut s'exprimer :

$$E_i = \ell^2 \left(\frac{\gamma_s}{h} - 2Y\epsilon^2 \right) \sum_{j=1}^{NN} (h_i - h_j) \quad (5.3)$$

Nous allons maintenant introduire l'ensemble des résultats numériques suivis d'une discussion.

5.3 Résultats et discussion

La formation de nanoîlots en l'absence de nucléation est obtenue par évolution de la morphologie du film mince d'une couche continue vers un ensemble d'îlots discrets en surface du substrat. Dans notre modèle numérique, comme dans le cas précédent, l'évolution de la rugosité du film mince est modélisée par une modification de la hauteur de chacun des domaines cristallins qui le composent. L'énergie d'un domaine i dans le cas d'un film mince synthétisé par voie sol-gel reposant sur un substrat est obtenue par les équations (4.17), (4.18) et (4.10); la probabilité d'évolution de la hauteur d'un domaine dans le cas de l'équation (4.10) suit une tendance régulière. Dans ce modèle, la rugosité de surface du film est influencée par la diffusion de surface et par l'énergie de surface libre. L'énergie d'un domaine cristallin i d'un film mince déposé par un procédé PVD-CVD est obtenue grâce à l'équation (5.3). Cette équation montre que dans ce modèle la rugosité du film est directement influencée par une compétition entre les énergies de surface libre et les énergies des contraintes élastiques au niveau de l'interface entre la couche et le substrat.

La figure 5.1 illustre l'évolution du processus de formation des îlots dans le cas d'un film mince déposé par un procédé sol-gel après $t = 10^7$ MCS en fonction de l'épaisseur initiale du film; les couches sont représentées en projection sur le plan (x,y) . On remarque que plus l'épaisseur initiale du film mince augmente, moins le processus de mise en îlots est observé. En effet, plus l'épaisseur initiale du film mince est importante et moins l'amplitude de la rugosité de surface du film est susceptible d'atteindre la surface du substrat.

Dans le cas de l'équation (5.3), la probabilité d'évolution de la hauteur d'un domaine dépend des valeurs relatives des paramètres γ_s/h et $2Y\epsilon^2$. En effet l'énergie

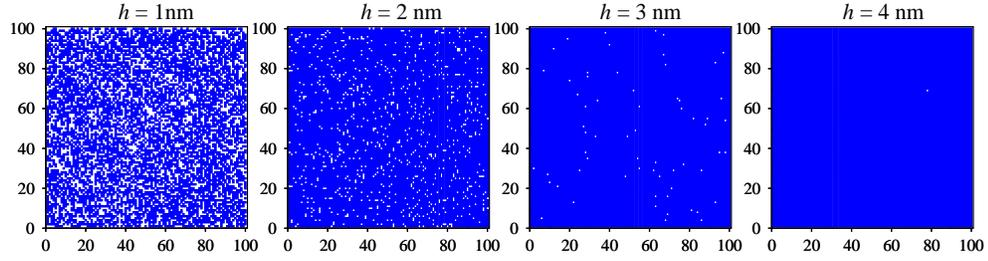


FIG. 5.1 – Simulation de la mise en îlots d’un film mince déposé par voie sol-gel en fonction de l’épaisseur pour un temps Monte-Carlo total $t = 10^7$ MCS. Les couches sont représentées en projection sur le plan (x,y) .

du domaine i s’exprime comme :

$$E_i = K \sum_{j=1}^{NN} (h_i - h_j) \quad (5.4)$$

$$K = \gamma_s/h - 2Y\epsilon^2 \quad (5.5)$$

Si $\gamma_s/h > 2Y\epsilon^2$ alors $K > 0$ sinon $K < 0$.

Dans un premier temps si la différence de paramètre de maille ϵ et/ou l’épaisseur du film sont faibles alors $K > 0$ et les effets de l’énergie de la surface libre du film mince sont prédominants. Par conséquent la probabilité d’évolution de la rugosité est faible et le film a tendance à rester plan au cours de sa croissance ce qui correspond à un processus de déposition de type Frank-van der Merwe (F-M).

Dans un second temps si la différence de paramètre de maille est élevée et/ou l’épaisseur du film importante alors $K < 0$ et la probabilité d’évolution de la hauteur de chaque domaine augmente, ce qui implique que la rugosité de surface du film mince est d’autant plus susceptible d’évoluer. Dans ce cas les effets des contraintes élastiques sont prédominants ce qui conduit à la formation d’îlots. Le processus d’augmentation de la rugosité de surface du film mince peut soit débiter au sommet d’une couche de mouillage ce qui correspond à un dépôt de type Stranski-Krastanov (S-K), soit directement au niveau de la surface du substrat sans couche de mouillage (pour une différence de paramètre de maille ϵ très

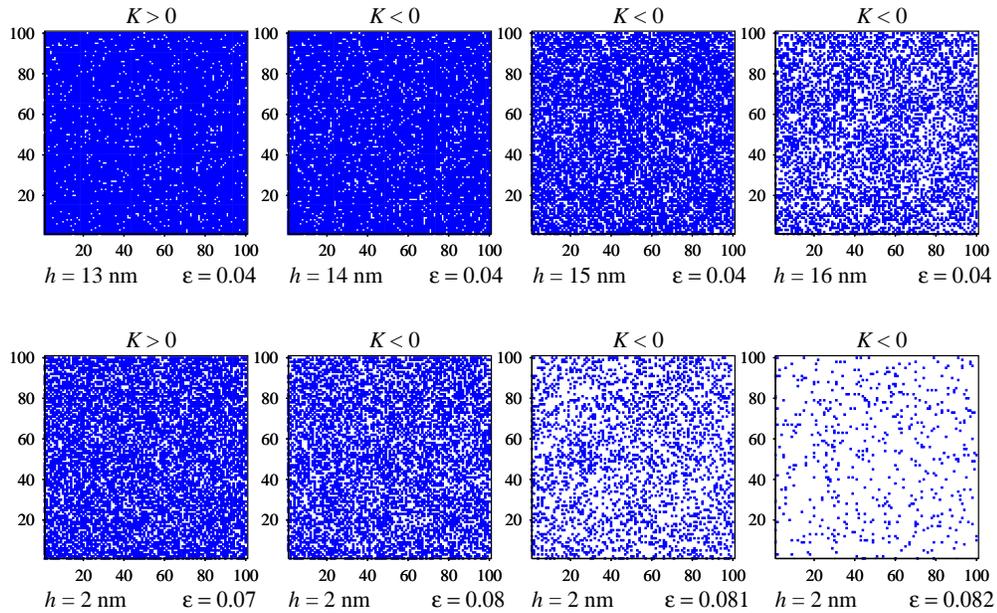


FIG. 5.2 – Simulation de la mise en îlots d’un film mince déposé par PVD-CVD en fonction de l’épaisseur (haut) et de la différence de paramètre de maille (bas) pour un temps Monte-Carlo total $t = 10^7$ MCS. Les couches sont représentées en projection sur le plan (x,y) .

élevée) ce qui correspond à un dépôt de type Volmer-Weber (V-W).

La figure 5.2 présente les résultats numériques correspondant au modèle physique présenté dans ce chapitre pour les films minces synthétisés par des procédés de type PVD-CVD ; les couches sont représentées en projection sur le plan (x,y) . La figure 5.3 représente les mêmes couches mais en perspective. La figure du haut correspond à l’évolution du processus de mise en îlots en fonction de l’épaisseur du film mince pour une différence de paramètre de maille constante $\epsilon = 0.04$ tandis que la figure du bas représente cette évolution en fonction de la différence de paramètre de maille ϵ et pour une épaisseur constante $h = 2$ nm ; dans tous les cas le temps de calcul est $t = 10^7$ MCS. On s’intéresse au paramètre K évoluant de valeurs positives vers des valeurs négatives puisque le processus de mise en îlots ne devient significatif que lorsque $K < 0$.

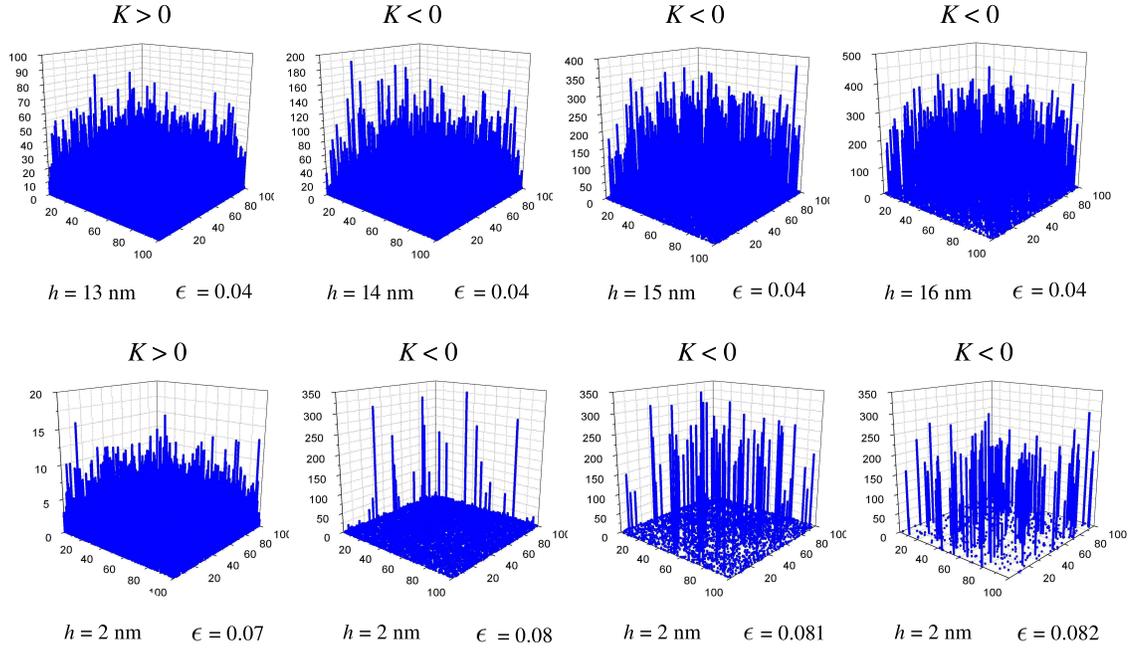


FIG. 5.3 – Simulation de la mise en îlots d’un film mince déposé par PVD-CVD en fonction de l’épaisseur (haut) et de la différence de paramètre de maille (bas) pour un temps Monte-Carlo total $t = 10^7$ MCS. Les couches sont représentées en perspective.

La figure 5.4 correspond à deux images expérimentales LEEM pour ‘*Low Energy Electron Microscope*’ permettant de caractériser le processus de mise en îlots de couches $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ déposées sur des substrats Si (100).

L’image du haut illustre l’effet du nombre de monocouches déposées (ML pour ‘*monolayer*’) donc de l’épaisseur du film mince, pour une composition fixée $x = 0.25$ (donc une différence de paramètre de maille fixe à l’interface couche-substrat), sur la formation des QDs en surface du substrat [25]. L’image du bas correspond au même système expérimental mais dans ce cas l’épaisseur du film est fixe³ et de gauche à droite les clichés LEEM correspondent à une augmentation de la teneur

³L’épaisseur du film n’est pas donnée dans le texte mais les auteurs précisent que l’image illustre les premiers instants de l’apparition de la rugosité de surface du film mince ce qui correspond à quelques ML.

en Ge (augmentation de x) donc à une différence de paramètre de maille ϵ de plus en plus élevée [26].

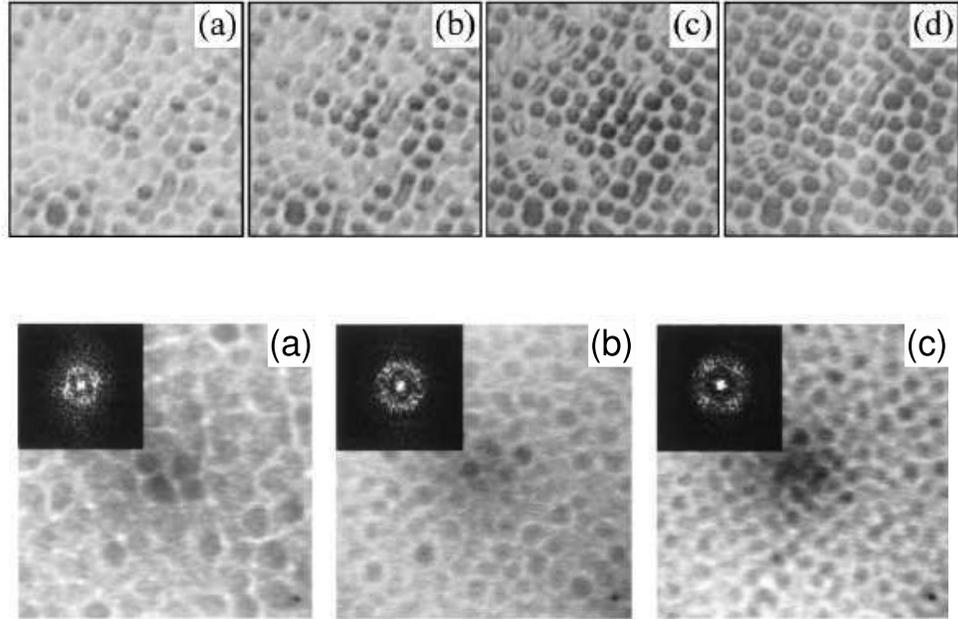


FIG. 5.4 – Figure du haut : clichés LEEM révélant l’apparition d’îlots $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sur des substrats Si (100) en fonction du nombre de monocouches déposées (donc de l’épaisseur du film mince) pour $x = 0.25$ (a) 54 ML (b) 60 ML (c) 66 ML et (d) 78 ML ; la surface de chaque cliché est $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. D’après Sutter *et coll.* [25]. Figure du bas : clichés LEEM révélant l’apparition d’îlots $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sur des substrats Si (100) en fonction de la proportion x de Ge (donc de la différence de paramètre de maille à l’interface film-substrat) pour une épaisseur fixe du film mince (a) $x = 0.25$ (b) $x = 0.34$ (c) $x = 0.40$; la surface de chaque cliché est $1.8 \times 1.8 \mu\text{m}^2$. Les clichés en noir correspondent à une transformée de Fourier bi-dimensionnelle qui illustre l’apparition d’un ordre à longue distance lorsque x augmente. D’après Tromp *et coll.* [26].

On peut remarquer d’une part une excellente correspondance qualitative entre les résultats numériques de la figure 5.2 et les résultats expérimentaux de la figure 5.4. En effet, les résultats numériques reproduisent les tendances observées sur les figures expérimentales vis à vis de l’augmentation de l’épaisseur du film mince (figures 5.2 et 5.4 haut) et vis à vis de l’augmentation de la différence de paramètre

de maille à l'interface couche-substrat (figures 5.2 et 5.4 bas). On peut remarquer d'autre part que dans le cas d'un film mince produit par un procédé PVD-CVD la mise en îlots de la couche est un phénomène plus sensible à la variation de la différence de paramètre de maille que à l'évolution de l'épaisseur du film puisque pour chaque domaine i , E_i est une fonction de ϵ^2 et $1/h$. Par conséquent, le modèle physique introduit dans ce chapitre permet de décrire la transition des processus de croissance F-M ou S-K ($K > 0$ ou $K \approx 0$ respectivement) vers un processus de type V-W pour $K < 0$ lié à une plus grande efficacité du processus de mise en îlots avec l'augmentation de la différence de paramètre de maille ϵ et/ou de l'épaisseur du film mince h . L'ensemble de ces phénomènes fait l'objet d'une description expérimentale précise dans l'article de revue de Voigtländer concernant le système modèle {Ge||Si} [32].

On peut remarquer finalement que l'augmentation de h ou de ϵ conduit à un processus de mise en îlots plus efficace dans le cas d'un film mince synthétisé par un procédé de type PVD-CVD tandis que pour un film déposé par un procédé de type sol-gel, le processus de mise en îlots du film est de moins en moins efficace au fur et à mesure que l'épaisseur du film augmente.

5.4 Conclusion

Le modèle énergétique introduit dans ce chapitre permet de décrire les trois principaux processus de formation de nanoîlots (F-M, S-K et V-W) à partir de films minces synthétisés par des procédés de type PVD-CVD.

Nous démontrons une tendance totalement opposée vis à vis du processus de mise en îlots entre des films minces synthétisés par voie sol-gel et des films minces synthétisés par PVD-CVD par rapport à l'épaisseur de la couche déposée : plus la couche est épaisse et plus le processus de mise en îlots est efficace pour un film mince déposé par PVD-CVD tandis que un film mince déposé par voie sol-gel démontre une tendance totalement opposée.

Ces résultats sont compréhensibles grâce aux équations (4.10) et (5.3) qui démontrent que l'évolution de la rugosité de surface d'un film mince synthétisé par voie sol-gel est influencée par la diffusion de surface et l'énergie de surface libre du film tandis qu'elle est la conséquence d'un mécanisme compétitif entre les énergies des contraintes élastiques et l'énergie de surface libre pour un film mince déposé par un procédé PVD-CVD.

Dans la troisième partie de ce manuscrit, nous introduisons dans le chapitre 6 les notions physiques essentielles concernant la simulation de particules classiques en dynamique moléculaire ainsi que les algorithmes de référence puis une application pratique de l'algorithme prédicteur-correcteur au chapitre 7 illustrant la simulation du processus d'auto-organisation de particules micrométriques sous les effets conjugués de forces capillaires attractives et de forces de friction.

Troisième partie

Etude de l'auto-organisation de
particules micrométriques par une
approche de dynamique
moléculaire classique

CHAPITRE 6

SIMULATION DE PARTICULES CLASSIQUES EN DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE

6.1 Introduction

La dynamique moléculaire classique est une méthode directe d'étude de la dynamique de systèmes de particules en interaction. Les particules étudiées peuvent être des molécules [177–179] ou des groupements d'atomes de dimensions colloïdales¹ [180–182]. Cette méthode permet aussi de simuler des systèmes macroscopiques pour des tailles caractéristiques comprises entre le micron et le centimètre en particulier pour les études de dynamique et d'arrangements dans les milieux granulaires [183–185] (dynamique des tas de sable et problèmes physiques concernant les empilements granulaires en général [186]).

Nous introduisons à présent les principes fondamentaux de la dynamique moléculaire classique.

6.2 Principes fondamentaux

Parmi les trois méthodes de simulation numérique que nous avons mises en oeuvre au cours de cette thèse, la dynamique moléculaire classique est conceptuellement la plus simple. Cette approche consiste à intégrer les équations de Newton pour déterminer l'évolution de la position des particules au cours du temps t entre chaque pas élémentaire d'intégration Δt ; c'est donc une méthode parfaitement déterministe au contraire de la méthode Monte-Carlo qui est une technique probabiliste.

Le réalisme d'une simulation de dynamique moléculaire est très fortement conditionné par la modélisation des forces subies par chaque particule. De manière

¹Par dimensions colloïdales on entend des particules dont les tailles sont comprises entre une dizaine de nanomètres et un micron.

générale, le calcul des forces est la partie la plus coûteuse en temps de calcul à chaque itération. Au contraire des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* pour lesquelles les potentiels d'interactions entre atomes découlent des principes de base de la mécanique quantique, les simulations de systèmes classiques requièrent l'emploi de potentiels d'interactions de type empirique et/ou semi-empirique c'est à dire dérivés de résultats théoriques et/ou expérimentaux pour modéliser les interactions entre les particules présentes dans le système. Cette approche est très efficace car elle simplifie les calculs et permet de traiter de façon réaliste des ensembles de grande dimension, typiquement de plusieurs centaines jusqu'à plusieurs milliers de particules, avec des temps de calcul raisonnables.

A chaque pas de calcul, les trajectoires simulées sont d'autant plus proches des trajectoires réelles que le pas d'intégration Δt est petit. En effet, chaque trajectoire numérique correspond à une succession de segments de droite qui tendent vers la tangente en chaque point de la courbe représentative de la trajectoire réelle au fur et à mesure que Δt tend vers zéro. Pour une succession de N pas d'intégration, le temps physique total de simulation est égal à $N\Delta t$. Pour des besoins de comparaison avec le temps d'évolution du système physique réel, il est nécessaire de trouver un bon compromis entre un pas d'intégration assez faible pour que les trajectoires soient décrites correctement et suffisamment élevé pour que le temps physique total à la fin de la simulation soit comparable à des faits expérimentaux. Ces considérations sont bien entendu dépendantes du type de système étudié. Pour des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* le pas d'intégration peut atteindre la femtoseconde (10^{-15} s) pour intégrer les très hautes fréquences des vibrations atomiques, tandis que des systèmes classiques nécessitent des pas d'intégration compris généralement entre 10^{-10} et 10^{-9} seconde².

²On peut illustrer qualitativement cette idée en considérant deux colloïdes sphériques de même densité mais de volumes très différents en mouvement brownien dans un liquide. Il est clair que les fluctuations de la marche aléatoire du colloïde le plus volumineux seront beaucoup moins rapides que celles du plus petit colloïde et pourront supporter un pas d'intégration beaucoup plus important. On paraphrase ici Glotzer *et coll.* [187] : *'For example, all other parameters fixed, a 10 nm colloid will diffuse 1000 times further relative to its dimension than a 10 μ m colloid.'*

Lorsque un modèle de force a été choisi il est possible de déterminer, à partir d'un ensemble de positions initiales et de conditions aux limites à un instant t fixé, l'accélération, la vitesse puis la position de chaque particule à l'instant $t + \Delta t$ en utilisant un algorithme d'intégration des équations du mouvement.

Dans la prochaine section nous décrivons succinctement les principaux algorithmes de référence utilisés pour intégrer les équations du mouvement.

6.3 Algorithmes de référence

La plupart des algorithmes de dynamique moléculaire classique expriment les positions et les vitesses sous forme de séries de Taylor³.

A l'instant t on calcul l'accélération $\mathbf{a}_i(t)$ subie par chaque particule i de masse m_i située à la position $\mathbf{r}_i(t)$ à la vitesse $\mathbf{v}_i(t)$ en appliquant le principe fondamental de la dynamique newtonienne, $m_i\mathbf{a}_i(t) = \mathbf{F}_i(t)$, avec $\mathbf{F}_i(t)$ la résultante des forces subies par la particule i à l'instant t .

Connaissant l'accélération $\mathbf{a}_i(t)$ qui agit sur la particule i à l'instant t pendant l'intervalle de temps Δt on peut en déduire sa vitesse et sa position à l'instant $t + \Delta t$:

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{a}_i(t)\Delta t + O(\Delta t^2) \quad (6.1)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^3) \quad (6.2)$$

à l'instant $t + \Delta t$ l'accélération $\mathbf{a}_i(t + \Delta t)$ de chaque particule i est recalculée et les mêmes opérations permettent de décrire la trajectoire de chaque particule sur l'ensemble des itérations. La précision des opérations d'intégration est directement liée à l'ordre du reste de la série de Taylor.

En pratique, il existe plusieurs algorithmes permettant d'améliorer l'efficacité des opérations d'intégration. En particulier, la précision du calcul des positions peut être améliorée en appliquant l'algorithme de Verlet sur les positions [188]. On

³On ne donne qu'un aperçu restreint de ces algorithmes qui présentent par ailleurs un grand nombre de variantes en pratique.

écrit l'expression de $\mathbf{r}_i(t)$ aux instants $t - \Delta t$ et $t + \Delta t$ en poussant le développement jusqu'à l'ordre 4 soit :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\mathbf{b}_i(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (6.3)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\mathbf{b}_i(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (6.4)$$

avec $\mathbf{b}_i(t)$ un coefficient homogène à la dérivée première de l'accélération de chaque particule i à l'instant t . En combinant ces deux équations on exprime simplement $\mathbf{r}_i(t)$ à l'ordre 4 sans utiliser les vitesses :

$$\mathbf{r}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2} - \mathbf{a}_i(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (6.5)$$

ce qui permet par suite d'exprimer les vitesses à l'ordre 2 :

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2) \quad (6.6)$$

Cet algorithme est réversible dans le temps (le fait de changer Δt par $-\Delta t$ ne modifie pas l'équation (6.5)) ce qui est une propriété fondamentale des équations de Newton. De plus, il assure une faible dérive de l'énergie totale du système pour des temps de calcul importants. Cependant, la vitesse n'est pas calculée directement ce qui peut être gênant pour le calcul de l'énergie cinétique. Cette quantité est en effet indispensable pour calculer l'énergie totale du système au cours des itérations. Dans le cas de systèmes conservatifs (systèmes microcanoniques), il est nécessaire de vérifier que l'énergie totale reste constante pour que la simulation de dynamique moléculaire soit valable. Le traitement explicite de la vitesse est pris en compte dans deux autres algorithmes de référence, l'algorithme 'saute-mouton' ('*leap-frog*') ainsi que l'algorithme de Verlet sur les vitesses⁴.

⁴la description de ces algorithmes n'est pas l'objet de ce travail et nous conseillons le livre de Allen et Tildesley [189] pour plus d'informations.

Dans ce travail nous avons choisi d'appliquer un algorithme de type prédicteur-correcteur de Gear [189, 190] qui se résume en trois étapes :

La position, la vitesse, l'accélération et les termes d'ordres supérieurs associés à chaque particule i à l'instant $t + \Delta t$ sont prédits par un développement en série de Taylor en fonction des grandeurs connues à l'instant t . On donne ici une illustration de la méthode pour un développement de Taylor de la position à l'ordre 4 :

$$\mathbf{r}_{ip}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\mathbf{b}_i(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (6.7)$$

$$\mathbf{v}_{ip}(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{a}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{b}_i(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^3) \quad (6.8)$$

$$\mathbf{a}_{ip}(t + \Delta t) = \mathbf{a}_i(t) + \mathbf{b}_i(t)\Delta t + O(\Delta t^2) \quad (6.9)$$

$$\mathbf{b}_{ip}(t + \Delta t) = \mathbf{b}_i(t) + O(\Delta t) \quad (6.10)$$

Des positions et des vitesses on déduit la résultante des forces $\mathbf{F}_i(t + \Delta t)$ agissant sur chaque particule ce qui permet de calculer une accélération $\mathbf{F}_i(t + \Delta t)/m_i$ en général différente de l'accélération prédite. La différence $\Delta \mathbf{a}$ entre ces deux accélérations est appelée signal d'erreur, $\Delta \mathbf{a}(t + \Delta t) = \mathbf{F}_i(t + \Delta t)/m_i - \mathbf{a}_{ip}(t + \Delta t)$.

On corrige finalement les positions, les vitesses, les accélérations et les termes d'ordre supérieur proportionnellement au signal d'erreur :

$$\mathbf{r}_{ic}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_{ip}(t + \Delta t) + c_0 \Delta \mathbf{a}(t + \Delta t) \Delta t^2 \quad (6.11)$$

$$\mathbf{v}_{ic}(t + \Delta t) = \mathbf{v}_{ip}(t + \Delta t) + c_1 \Delta \mathbf{a}(t + \Delta t) \Delta t \quad (6.12)$$

$$\mathbf{a}_{ic}(t + \Delta t) = \mathbf{a}_{ip}(t + \Delta t) + c_2 \Delta \mathbf{a}(t + \Delta t) \quad (6.13)$$

$$\mathbf{b}_{ic}(t + \Delta t) = \mathbf{b}_{ip}(t + \Delta t) + c_3 \Delta \mathbf{a}(t + \Delta t) \Delta t^{-1} \quad (6.14)$$

Les coefficients c_i sont choisis de telle sorte que les calculs soient aussi stables que possible ; ils dépendent de l'ordre de l'équation différentielle à résoudre et du nombre de paramètres corrigés (nécessairement égal à l'ordre du développement de Taylor sur les positions). Le tableau 6.1 présente les coefficients de Gear pour une équation différentielle d'ordre 2 et trois ordres possibles pour le développement de

Taylor sur les positions.

Ordre	c_0	c_1	c_2	c_3	c_4
3	0	1	1	0	0
4	1/6	5/6	1	1/3	0
5	19/90	3/4	1	1/2	1/12

TAB. 6.1 – Coefficients de Gear de l’algorithme prédicteur-correcteur.

L’algorithme prédicteur-correcteur permet de déduire l’ensemble des positions, des vitesses et des accélérations à chaque itération par un processus que l’on peut qualifier de semi-physique au sens où l’accélération prédite ne découle pas du principe fondamental de la dynamique tandis que le signal d’erreur permet un contrôle physique des résultats prédits par la première étape. Cet algorithme permet en principe un calcul très précis des positions et des vitesses parce qu’il ne limite pas l’ordre maximum du développement en série de Taylor contrairement aux algorithmes de type Verlet. Cependant les calculs sont plus longs en particulier à cause des trois étapes nécessaires à l’intégration des équations de Newton. Cette méthode est en général plus efficace que les algorithmes de Verlet pour des temps de calcul courts mais ne vérifie pas l’invariance des équations du mouvement par renversement du temps et ne permet pas la conservation de l’énergie totale du système [189].

6.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté brièvement les principes fondamentaux de la dynamique moléculaire ainsi que les principaux algorithmes de référence d’intégration des équations du mouvement.

En principe, un algorithme est choisi en priorité par rapport à un autre en fonction du temps d’intégration utilisé et de la nature du système étudié afin d’obtenir le meilleur rapport entre une bonne qualité physique des calculs et un temps de simulation le plus court possible. Bien que les différences soient en théorie impor-

tantes en particulier dans le cas d'un algorithme prédicteur-correcteur par rapport à des méthodes plus intuitives comme l'algorithme de Verlet, on se rend compte en pratique que la qualité d'une simulation de dynamique moléculaire dépend avant tout des forces prises en compte dans le système et des éventuelles approximations imposées par le physicien.

Dans le chapitre suivant nous allons appliquer l'algorithme prédicteur-correcteur à l'étude de l'auto-organisation de colloïdes immergés dans un film d'eau en évaporation, l'ensemble reposant sur un substrat horizontal rigide. Les particules sont soumises aux effets du mouvement brownien, de forces capillaires attractives et de forces de friction au niveau du substrat. Les résultats numériques sont illustrés par des résultats expérimentaux.

CHAPITRE 7

APPLICATION DE LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE À L'ÉTUDE DE L'AUTO-ORGANISATION DE PARTICULES MICROMÉTRIQUES

7.1 Introduction

La synthèse de structures auto-organisées formées de particules solides de dimensions comprises entre 10 nm et un micron¹ constitue une thématique de recherche expérimentale très active. Ces assemblages peuvent être des monocouches continues ou des réseaux bidimensionnels [191–194] de particules organisées à la surface d'un substrat ou encore des structures plus complexes, comme par exemple les opales² [195–197]. La figure 7.1 illustre remarquablement la présence de plans denses de particules dans des opales synthétisées avec des nanosphères de polystyrène par Fudouzi *et coll.* [196].

Dans ce chapitre, nous limitons notre thématique de recherche aux réseaux bidimensionnels de particules auto-organisées sur des substrats. L'auto-organisation de particules en suspension dans un liquide peut être mise très simplement en évidence au cours du séchage d'une goutte liquide contenant des particules. La figure 7.2 présente des images de microscopie optique de particules de diamant, de diamètre moyen 1 et 10 μm pour les cas (a) et (b) respectivement, immergées dans une goutte d'eau en cours de séchage sur un substrat de silice amorphe de qualité optique. Dans les deux cas, on observe très nettement la formation d'un dépôt concentrique de particules au cours du séchage de la goutte. Ce phénomène peut

¹Ces particules sont en général désignées par colloïdes et sont distribuées en phase liquide dans des suspensions colloïdales avant mise en forme.

²Avant d'être un matériau de synthèse l'opale est un minéral naturel qui est formé d'un assemblage de plans denses de billes de silice dont le diamètre est de l'ordre de 150 nm. La superposition de ces plans confèrent aux opales des propriétés d'ordre cristallin à l'échelle de la centaine de nanomètres. Ces arrangements non aléatoires forment des réseaux de diffraction de la lumière visible ce qui explique les colorations vives observées sur ces minéraux.

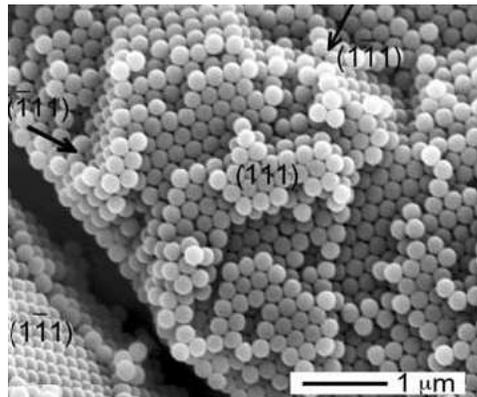


FIG. 7.1 – Image de microscopie électronique à balayage d’un film d’opale formé avec des sphères de polystyrène de 202 nm de diamètre ; les indexations correspondent à des familles de plans denses d’un empilement cubique compact. D’après Fudouzi *et coll.* [196].

être observé quotidiennement en laissant sécher une goutte de café sur un support plan [198].

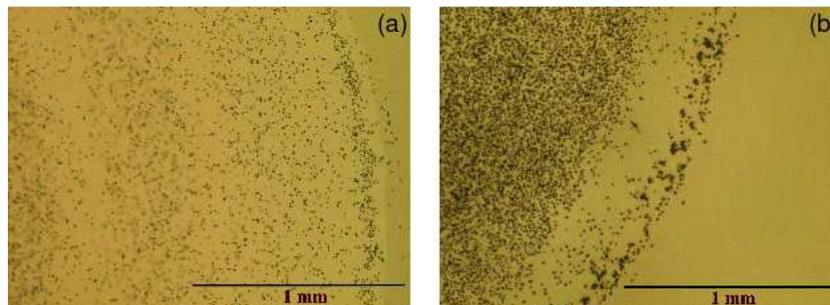


FIG. 7.2 – Images de microscopie optique de particules de diamant, de diamètre moyen (a) 1 μm et (b) 10 μm , immergées dans une goutte d’eau en cours de séchage sur un substrat de silice amorphe de qualité optique.

A ce sujet, on peut remarquer l’étude théorique de Popov qui a proposé un modèle analytique complet pour décrire le séchage d’une goutte de suspension colloïdale sur un substrat [199]. Cette étude met en évidence l’importance des flux de convection dans la goutte sur la répartition finale des particules. Un réseau circulaire de particules auto-organisées peut donc être synthétisé très simplement au cours du séchage d’une goutte de liquide contenant des particules en suspension. Cependant

on comprend, au delà de l'intérêt purement fondamental de cette étude, que la taille et la forme des réseaux susceptibles d'être obtenus par cette méthode sont naturellement limitées par la forme de la goutte en cours de séchage. Nous allons maintenant présenter les structures qu'il est possible de synthétiser par séchage d'un film liquide plan contenant des particules immergées, l'ensemble reposant sur un substrat, en mettant à profit des forces d'origine capillaire.

Dans ces systèmes, le processus d'auto-organisation débute lorsque l'épaisseur du film liquide devient inférieure au diamètre moyen des particules sous l'effet de son évaporation. En fonction du caractère mouillant ou non mouillant de la phase liquide vis à vis des particules, la surface du liquide est localement déformée conduisant respectivement à la création de forces capillaires attractives ou répulsives. Paunov [200] décrit l'origine de ces forces comme '[...] le résultat des recouvrements des déformations de la surface liquide autour des particules'. Les articles de revue de Kralchevsky *et coll.* [201, 202] et Nagayama [203] mettent en évidence le caractère fondamental de ces forces dans les processus d'auto-organisation de particules immergées dans un film liquide en évaporation à la surface d'un substrat. Il faut remarquer que les forces peuvent entrer en compétition avec d'autres types d'interactions, en particulier les interactions particule-substrat pour former des réseaux de géométrie particulière. En effet, Aizenberg *et coll.* [204] et Huwiler *et coll.* [205] ont réussi à synthétiser respectivement des réseaux originaux de sphères de polystyrène micrométriques et de sphères de silice nanométriques en contrôlant leur répartition sur des substrats présentant un état de surface anisotrope et chimiquement actif. La figure 7.3 illustre les réseaux obtenus par Aizenberg *et coll.* avec un substrat dont la surface est chimiquement activée de telle sorte que des zones discrètes chargées négativement ($X^- = -CO_2^-$) soient séparées par une zone continue chargée positivement ($X^+ = -N(CH_3)_3^+$).

On peut citer les travaux de Thill *et coll.* [206] qui ont démontré que les forces d'adhésion entre des particules $\alpha-Al_2O_3$ et un substrat de mica sont suffisantes pour éliminer les effets des forces capillaires et confiner les particules sur des zones très précises en surface du substrat. Les forces d'adhésion (\mathbf{F}_a) induisent en général

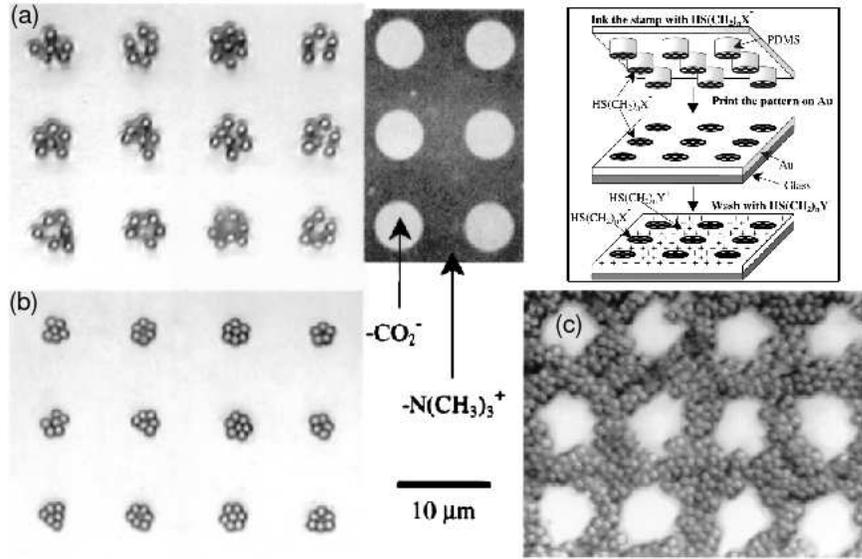


FIG. 7.3 – Répartition de particules chargées sur un substrat électriquement actif; les zones chargées négativement sont des cercles de diamètre $5.6 \mu\text{m}$ formant un réseau carré de maille $10 \mu\text{m}$, le reste de la surface du substrat est chargée négativement. Dans les cas (a) et (b) des particules chargées positivement sont attirées par les zones négatives du substrat tandis que dans le cas (c), des particules chargées négativement sont localisées sur la partie positive du substrat. Le cas (b) correspond au cas (a) après séchage complet de la couche liquide; la densification observée dans le cas (b) s'interprète par l'action des forces capillaires attractives au cours du séchage. Le schéma encadré en haut à droite illustre le procédé de fabrication du réseau chargé en surface du substrat. D'après Aizenberg *et coll.* [204].

des forces de friction (\mathbf{F}_f) qui s'expriment simplement à travers la loi classique de Amontons [207], $\mathbf{F}_f = \mu \mathbf{F}_a$, avec μ un coefficient de friction. En particulier, Hu *et coll.* [208] ont mis à profit les forces de friction entre des particules de silice nanométriques ($d_{50} = 25 \text{ nm}$) et un substrat de silicium pour obtenir une distribution dense et homogène de particules à la fin du séchage.

Cependant, en dépit d'un grand nombre d'études expérimentales, peu de modèles théoriques concernant l'auto-organisation des particules au cours du séchage d'un film liquide ont été publiés. Reyes *et coll.* ont étudié les propriétés géométriques de monocouches de particules de polymères synthétisées à partir du séchage d'une suspension colloïdale par une approche Monte-Carlo [209] et Járjai-Szabó *et coll.* ont

proposé un modèle de type ‘*spring-block stick-slip*’ pour modéliser la dynamique du processus d’auto-organisation de particules de polystyrène nanométriques sur un substrat de verre de silice amorphe [210].

Dans ce chapitre nous considérons un système expérimental simple : un film mince liquide de quelques micromètres d’épaisseur, contenant des particules facettées de diamant en suspension d’un diamètre moyen $10 \mu\text{m}$, est séché en position horizontale sur un substrat de verre de silice amorphe présentant un poli optique. Le substrat est soit totalement plan soit indenté. Dans le premier cas, les particules forment des agrégats de petite taille répartis de façon homogène tandis que dans le second cas on observe un confinement des particules sur un des bords de la rayure. Nous proposons de mettre en évidence par une simulation de dynamique moléculaire l’importance des forces de friction particule-substrat sur la distribution des particules à la fin du processus d’auto-organisation [38].

7.2 Résultats expérimentaux

7.2.1 Protocole expérimental

Une suspension de particules de diamant est obtenue en diluant 2 mL d’une suspension commerciale à base d’eau (Buehler Metadi) dans 40 mL d’eau distillée.

La figure 7.4 est une image de microscopie électronique à balayage qui illustre l’ordre de grandeur du diamètre apparent et la morphologie des particules. On observe des particules irrégulièrement facettées d’un diamètre apparent proche de $10 \mu\text{m}$. Les substrats sont découpés à l’aide d’un stylo à pointe diamant dans des lames de verre de silice pour microscope optique ; les dimensions finales de chaque substrat sont $1 \times 1 \times 0.1 \text{ cm}^3$. Un substrat est soit plan soit indenté avec un stylo à pointe diamant de telle sorte que un des bords de la rayure créée présente une rugosité de surface très supérieure à l’autre. La figure 7.5 présente en vue de dessus dans le plan (x,y) et en vue latérale dans le plan (x,z) un schéma de la rayure ainsi qu’une image obtenue par microscopie électronique à balayage qui illustre la

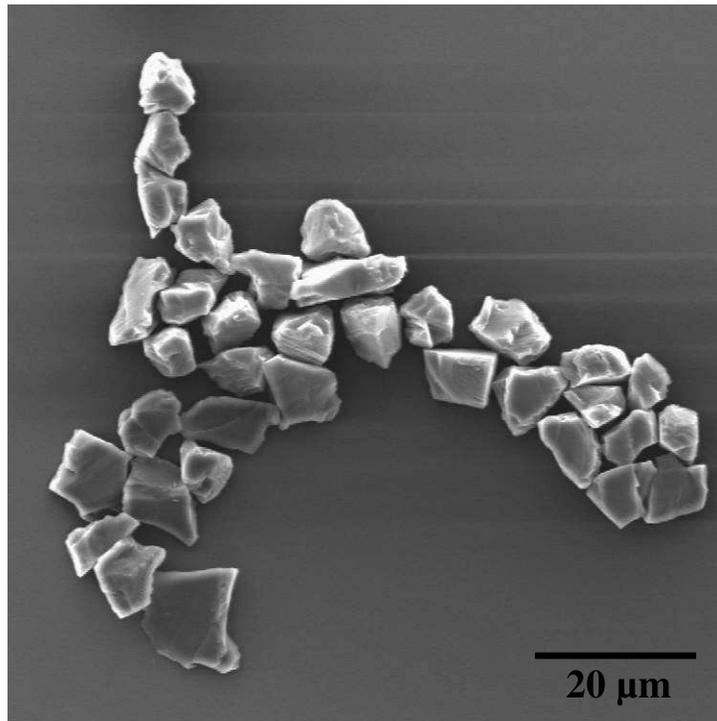


FIG. 7.4 – Image de microscopie électronique à balayage illustrant la morphologie et la taille des particules de diamant.

présence d'une rugosité importante sur le bord gauche de la rayure.

Le substrat est ensuite lavé dans trois solutions successives d'eau savonneuse, d'acétone puis d'éthanol. Dans chaque cas, on soumet le système à l'action des ultrasons pendant 15 minutes afin d'assurer l'absence de débris parasites. On dépose finalement le substrat au fond d'un récipient que l'on remplit de suspension jusqu'à ce que sa surface soit totalement immergée. L'ensemble est disposé horizontalement dans une enceinte thermostatée à 60°C jusqu'au séchage complet du liquide. La répartition des particules présentes en surface du substrat est finalement caractérisée par microscopie optique.

Nous analysons maintenant les différences de répartition expérimentales observées entre un substrat plan et un substrat indenté.

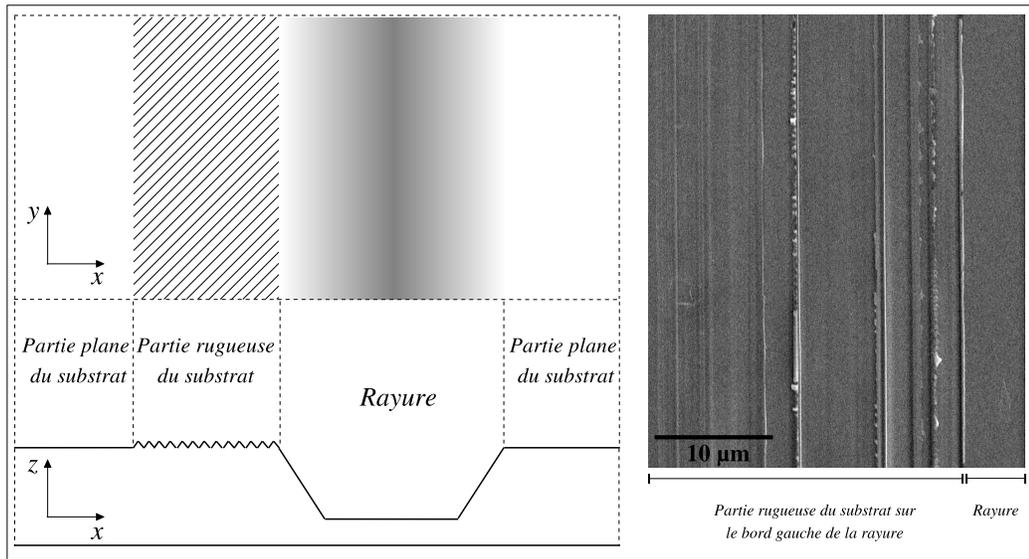


FIG. 7.5 – Schéma de la surface du substrat au voisinage de la rayure dans les plans (x,y) et (x,z) (gauche) et mise en évidence de la partie rugueuse d'un substrat rayé par microscopie électronique à balayage (droite).

7.2.2 Analyse de la distribution des particules

Les figures 7.6 et 7.7 illustrent la répartition des particules après séchage respectivement dans le cas d'un substrat plan et dans le cas d'un substrat indenté. On observe clairement des agrégats linéaires de petites tailles, répartis de façon homogène ainsi que des particules isolées à la surface d'un substrat plan. Pour un substrat indenté, on remarque d'une part que les particules sont agglomérées sur une bande dont la largeur est équivalente à environ 4 fois le diamètre d'une particule et d'autre part que cette bande n'est visible que du côté gauche de la rayure. Après un certain temps de séchage, l'épaisseur du film liquide devient égale au diamètre moyen des particules qui sont par conséquent entourées par un film liquide dont l'épaisseur est inférieure ou égale à $10 \mu\text{m}$. A partir de cet instant et pendant la suite du processus de séchage, les particules induisent une déformation locale de la surface de ce film liquide. Ce phénomène a été observé et analysé sur une grande quantité de systèmes ; il est attribué à la formation d'un ménisque autour de chaque particule et d'une ligne de contact où coexistent les phases gaz,

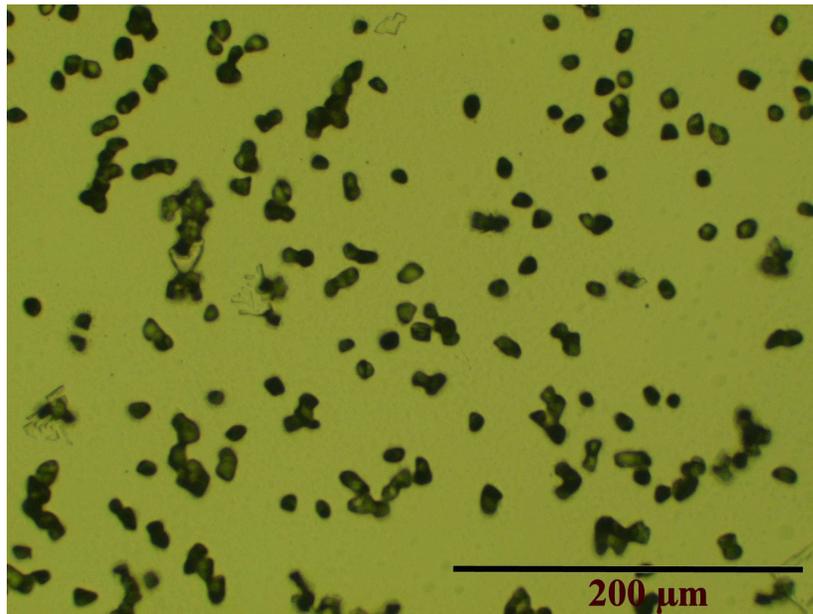


FIG. 7.6 – Caractérisation par microscopie optique de la répartition des particules après séchage complet du liquide dans le cas d'un substrat plan.

liquide et solide. Le recouvrement des déformations de surface du film liquide induit la création de forces capillaires attractives ou répulsives entre les particules en fonction du caractère respectivement mouillant ou non mouillant du liquide.

Dans notre système il est clair que la formation des agrégats observés dans le cas d'un substrat plan est la conséquence directe de l'action des forces capillaires attractives. La répartition homogène des particules et des agrégats indique que l'action de ces forces n'est efficace qu'entre des particules proches voisines et l'absence d'orientation préférentielle des agrégats traduit leur caractère isotrope. En d'autres termes, ces interactions agissent dans toutes les directions autour de chaque particule et sont d'autant plus intenses que les particules sont proches les unes des autres. Cette analyse montre qu'à la fin du processus de séchage, le film liquide se rompt en un ensemble plus ou moins interconnecté de gouttes qui induisent localement la formation de petits agrégats. Si on observe maintenant le cas du substrat indenté, on peut remarquer qu'il n'y a pas de particules localisées dans la rayure mais sur le bord supérieur gauche. On comprend que l'action seule des forces capil-

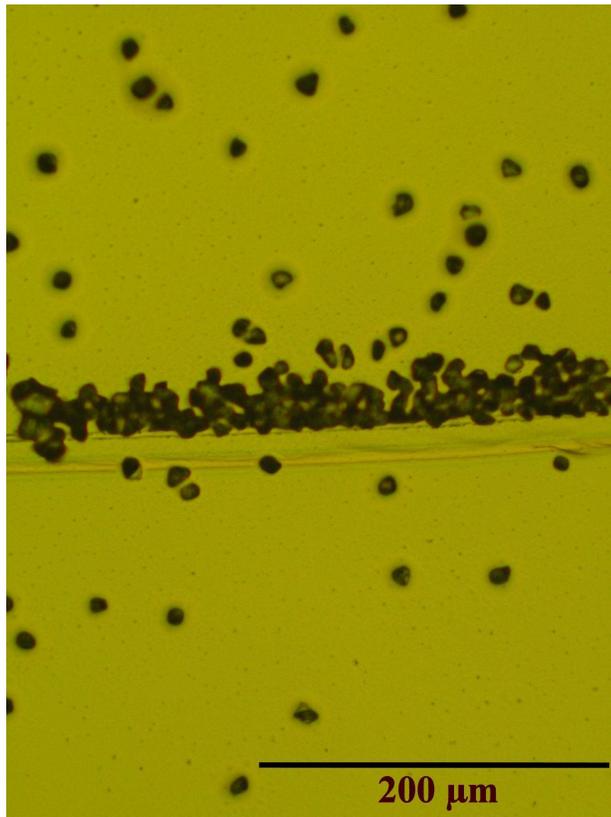


FIG. 7.7 – Caractérisation par microscopie optique de la répartition des particules après séchage complet du liquide dans le cas d'un substrat indenté.

laire ne permet pas d'expliquer la répartition fortement anisotrope des particules au voisinage de la rayure. Ces observations suggèrent que les particules localisées sur la partie rugueuse de la surface du substrat y restent piégées.

Nous proposons d'attribuer le confinement observé dans le cas d'un substrat indenté à la rugosité du bord gauche de la rayure qui induit des forces de friction particule-substrat beaucoup plus importantes que sur n'importe quelle autre partie de la surface du substrat. Ces forces non conservatives, couplées à l'action des forces capillaires attractives doivent contribuer fortement au confinement des particules sur cette partie de la surface d'un substrat indenté.

Nous allons introduire un modèle physique et une simulation de dynamique moléculaire pour vérifier l'importance des forces de friction sur la distribution des particules à la surface d'un substrat indenté.

7.3 Modèle physique

Nous avons simulé par dynamique moléculaire le mouvement des particules à la surface d'un substrat plan ou indenté. Nous avons intégré les équations du mouvement par un algorithme de type prédicteur-correcteur afin de déterminer les trajectoires des particules au cours du temps et obtenir l'ensemble de leurs positions à la fin du séchage. Chaque itération correspond à un pas d'intégration $\Delta t = 10^{-10}$ s. Dans le paragraphe suivant nous décrivons le modèle physique développé pour simuler la géométrie du système et l'ensemble des forces.

7.3.1 Modèles du film liquide et des substrats

Le film liquide est simulé par un ensemble de 200 particules de diamètre $d = 10 \mu\text{m}$ réparties aléatoirement dans un parallélépipède de longueur $50d$ dans les directions x et y et de hauteur $H(t = 0) = d$ dans l'état initial. On simule le séchage du film liquide en diminuant linéairement son épaisseur H à chaque itération de l'algorithme d'une valeur de 1 nm jusqu'à ce que $H = 0$, ce qui représente un total de 10^4 itérations. La présence d'un substrat parfait est définie simplement en fixant la position de toutes les particules à la même valeur dans la direction z puisque dans ce cas le processus d'auto-organisation ne se produit que dans le plan horizontal (x,y) . La simulation du séchage d'un film liquide sur un substrat indenté nécessite de prendre en compte la présence de la rayure et d'une aire de plus grande rugosité sur un de ses bords. On centre la rayure dans la direction x et on fixe sa largeur, sa longueur et sa profondeur égales à $3d$, $50d$ et $3d$ suivant x , y et z respectivement. De part et d'autre de la rayure, les particules ne peuvent se déplacer que dans le plan (x,y) tandis que au niveau de la rayure, elles sont susceptibles de se déplacer dans la direction z . La figure 7.8 illustre les degrés de liberté autorisés pour un substrat plan et un substrat indenté dans le plan (x,z) . On simule l'aire de plus grande rugosité par un rectangle positionné à gauche de la rayure dans la direction x , de largeur $5d$ et de longueur $50d$ dans les directions x et y respectivement. On impose des conditions aux limites périodiques dans les

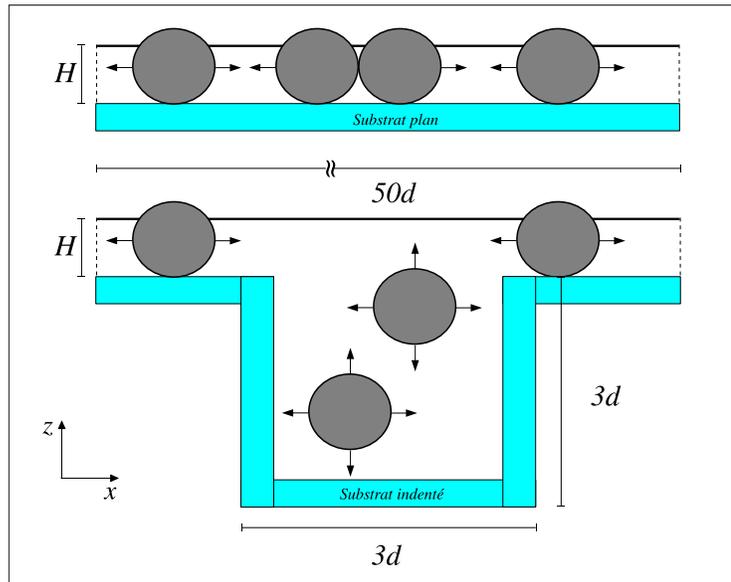


FIG. 7.8 – Illustration des degrés de liberté autorisés pour un substrat plan (haut) et un substrat indenté (bas) dans le plan (x, z) ; les flèches indiquent la direction et le sens des déplacements possibles.

directions x et y .

D'un point de vue dynamique, des particules sphériques se déplacent sur un substrat par roulement avec ou sans glissement. Dans notre système expérimental les particules sont facettées, il est donc peu probable qu'elles puissent se déplacer par roulement. Par conséquent on suppose que les particules virtuelles se déplacent en glissant sur toute la surface d'un substrat plan mais seulement en dehors de la rayure pour un substrat indenté.

Ces considérations mettent en évidence la nécessité de prendre en compte l'effet de la friction particule-substrat dans le bilan des forces que nous présentons dans le paragraphe suivant.

7.3.2 Modélisation des forces

Etant donné la faible taille des particules, on suppose que l'effet de leur poids est négligeable au cours de leur mouvement.

Au cours du séchage, les particules situées à la surface d'un substrat ou dans une rayure sont en équilibre thermique avec le film liquide et subissent le mouvement brownien associé à une force de friction visqueuse particule-liquide d'après le théorème de fluctuation-dissipation. Ce théorème montre que l'effet du fluide sur une particule est à la fois générateur de quantité de mouvement et responsable de frottements visqueux ; ces deux tendances découlent directement des innombrables chocs que subit la particule de solide de la part des molécules constitutives du fluide. La force brownienne, issue des fluctuations thermiques locales du fluide doit vérifier [187, 211, 212] :

$$\langle |\mathbf{F}_i^b(0)|, |\mathbf{F}_i^b(t)| \rangle = 2k_B T \xi \delta(t) \quad (7.1)$$

$$\langle \mathbf{F}_i^b(t) \rangle = \mathbf{0} \quad (7.2)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température absolue et ξ (kg.s^{-1}) le facteur de friction particule-liquide de Stokes. Etant donné la faible taille des particules et leur caractère sphérique, on considère que le facteur ξ peut être lié très simplement à la viscosité dynamique du liquide η ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$) par la loi de Stokes : $\xi = 3\pi d\eta$ [213]. Le dernier terme de l'équation, δ , est le 'delta de Dirac'. En supposant que le liquide soit de l'eau pure, on peut choisir $\eta = 0.5 \times 10^{-3} \text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour la viscosité dynamique à 333 K. Les équations (7.1) et (7.2) traduisent respectivement le caractère décorrélé de la force $\mathbf{F}_i^b(t)$ dans le temps et le fait que la direction, le sens et l'amplitude de cette force sont totalement aléatoires conduisant à une valeur moyenne nulle.

En pratique, on simule le mouvement brownien en exprimant l'amplitude de la force précédente à l'aide du formalisme de Wiener [214] :

$$|\mathbf{F}_i^b(t)|\Delta t = \sqrt{6\pi k_B T d \eta} \Delta W(t) \quad (7.3)$$

où $\Delta W(t)$ est calculé à l'aide d'un nombre aléatoire distribué suivant une gaussienne de telle sorte que $\langle \Delta W(t) \rangle = 0$ et $\langle \Delta W(t), \Delta W(t') \rangle = \Delta t$. Le choix de distribuer l'amplitude de $\mathbf{F}_i^b(t)$ selon une loi normale est justifié simplement par le théorème central limite. En effet, puisque $\mathbf{F}_i^b(t)$ découle d'un grand nombre de chocs erratiques et indépendants dus aux molécules constitutives du fluide sur chaque particule, alors cette force peut être assimilée à la limite à une variable aléatoire distribuée selon une loi normale.

Nous avons choisi de modéliser la force de friction visqueuse particule-liquide induite par le mouvement brownien par le formalisme de Stokes³ [187] :

$$\mathbf{F}_i^s(t) = -\xi \mathbf{v}_i(t) = -3\pi d \eta \mathbf{v}_i(t) \quad (7.4)$$

avec $v_i(t)$ la vitesse de la particule i à l'instant t . Cette force est proportionnelle et opposée à la vitesse de la particule ; il s'agit d'une formulation très simple du frottement fluide.

Au cours du séchage du film liquide, simulé par la diminution linéaire de son épaisseur H dans la direction z , les particules localisées sur un substrat plan ou en dehors de la rayure d'un substrat indenté ne sont pas immergées mais entourées par le liquide. Par suite il est clair que l'aire de contact particule-liquide diminue au cours du temps ce qui induit une diminution de la valeur moyenne de l'amplitude de la force brownienne et de la force de friction visqueuse. Par souci de simplicité, on suppose que l'intensité de ces forces décroît linéairement à chaque itération ce qui revient à remplacer d par H dans les équations (7.3) et (7.4).

Les particules entourées par le film liquide sont soumises aux forces capillaires attractives. Nous avons modélisé ces forces en dérivant par rapport à la position

³Le formalisme de Stokes n'est valable que pour de 'grosses' particules dont les vitesses sont beaucoup plus faibles que celles des particules constitutives du fluide (ici des molécules d'eau). Cette hypothèse est tout à fait acceptable vu la taille moyenne des particules de diamant $\sim 10 \mu\text{m}$.

l'expression du potentiel d'interaction proposé par Aizenberg *et coll.* [204] :

$$|\mathbf{F}_i^c(R)| = -\pi\gamma r_c^2 \sin(\phi_c)^2 \frac{d}{(R-d)^2} \quad (7.5)$$

avec γ (N.m⁻¹) la tension superficielle de l'eau, $\gamma = 73 \times 10^{-3}$ N.m⁻¹ à 293 K, r_c le rayon de la ligne de contact liquide-solide, ϕ_c l'angle moyen du ménisque au niveau de la ligne de contact et R la distance de séparation entre le centre des particules. La figure 7.9 donne une description schématique de l'ensemble des paramètres physiques précédemment cités. Les expressions de r_c et ϕ_c s'écrivent [204] :

$$r_c = (h(d-h))^{\frac{1}{2}} \quad (7.6)$$

$$\phi_c = \arcsin\left(\frac{r_c}{r}\right) - \alpha \quad (7.7)$$

avec $h = d - H$, r le rayon d'une particule et α l'angle de mouillage au niveau de la ligne de contact.

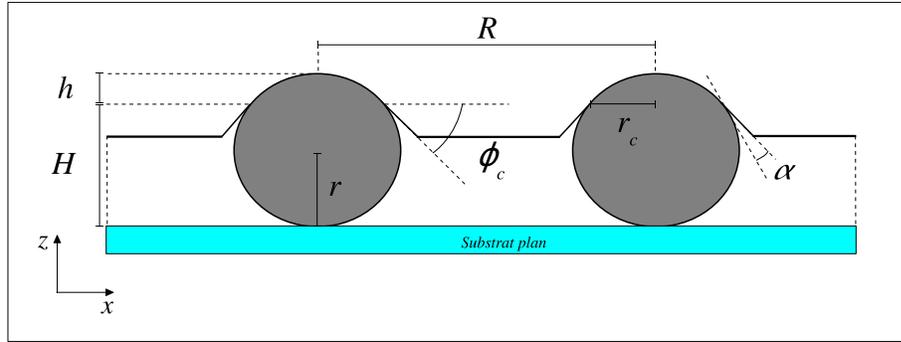


FIG. 7.9 – Schéma de l'ensemble des paramètres physiques pris en compte dans le calcul des forces capillaires attractives.

Comme nous l'avons précédemment mentionné, les forces capillaires sont nécessairement de nature attractive pour que des agrégats comme ceux observés sur la figure 7.6 puissent se former ; les particules doivent être mouillées par l'eau donc la valeur de l'angle α doit nécessairement être comprise entre 0 et 90 degrés. Nous avons choisi une valeur intermédiaire, $\alpha=0.7$ rad (40°), pour que cette condition soit respectée. Etant donné le caractère local des recouvrements des déformations

induites par la présence des particules à l'origine des forces capillaires, il semble naturel de limiter la portée des forces capillaires aux particules plus proches voisines (de l'équation (7.5) on voit que $|\mathbf{F}_i^c(R)|$ diminue si R augmente). De plus il est nécessaire de limiter l'action des forces capillaires entre deux particules ayant tendance à se rapprocher. L'équation (7.5) montre en effet que si $R \rightarrow d$ alors $|\mathbf{F}_i^c(R)| \rightarrow \infty$ ce qui peut conduire à des erreurs numériques. Nous avons donc choisi de fixer la valeur des forces capillaires à une constante lorsque $d \leq R \leq 1.1d$. Au bilan, les forces capillaires attractives sont modélisées avec les conditions suivantes :

$$\begin{aligned} \text{si } R > 5d \quad \text{alors :} \\ |\mathbf{F}_i^c(R)| &= 0 \end{aligned} \quad (7.8)$$

$$\begin{aligned} \text{si } R \leq 5d \quad \text{alors :} \\ \text{si } 1.1d < R \leq 5d \quad \text{alors :} \\ |\mathbf{F}_i^c(R)| &= -\pi\sigma r_c^2 \sin(\phi_c)^2 \frac{d}{(R-d)^2} \end{aligned} \quad (7.9)$$

$$\begin{aligned} \text{si } d \leq R \leq 1.1d \quad \text{alors :} \\ |\mathbf{F}_i^c(R)| &= -\pi\sigma r_c^2 \sin(\phi_c)^2 \frac{d}{(1.1d-d)^2} \end{aligned} \quad (7.10)$$

Nous devons finalement considérer les forces de friction induites par la rugosité du substrat. Comme nous l'avons décrit dans un paragraphe précédent, les particules facettées du système réel sont modélisées par des particules sphériques qui glissent à la surface du substrat. De plus, lorsque ces particules sont entourées par le film liquide, elles subissent une pression supplémentaire contre le substrat. Par conséquent, la surface de la particule en contact avec le substrat induit la création de forces de friction. On modélise les forces de frottement particule-substrat à l'aide d'un coefficient adimensionnel θ tel que la force totale subie par la particule i à la fin de chaque itération soit pondérée :

$$|\mathbf{F}_i^t(r, t)| = (1 - \theta)(|\mathbf{F}_i^b(t) + \mathbf{F}_i^s(t) + \mathbf{F}_i^c(r)|) \quad (7.11)$$

Par souci de simplicité, on suppose que si une particule glisse à la surface d'un substrat plan ou en dehors de la zone rugueuse d'un substrat indenté alors $\theta = 0$, tandis que si la particule se trouve sur cette zone rugueuse alors $\theta = 0.9$. Nous choisissons un coefficient de friction élevé afin de mettre clairement en évidence les effets des forces de friction particule-substrat.

En résumé, on considère qu'une particule entourée d'un film liquide subit les effets du mouvement brownien $|\mathbf{F}_i^b(t)|$, des forces de friction hydrodynamique avec le liquide modélisées par la loi de Stokes $|\mathbf{F}_i^s(t)|$, des forces capillaires attractives $|\mathbf{F}_i^c(R)|$ et des forces de friction particule-substrat si la particule glisse sur la partie rugueuse d'un substrat indenté.

7.4 Résultats numériques

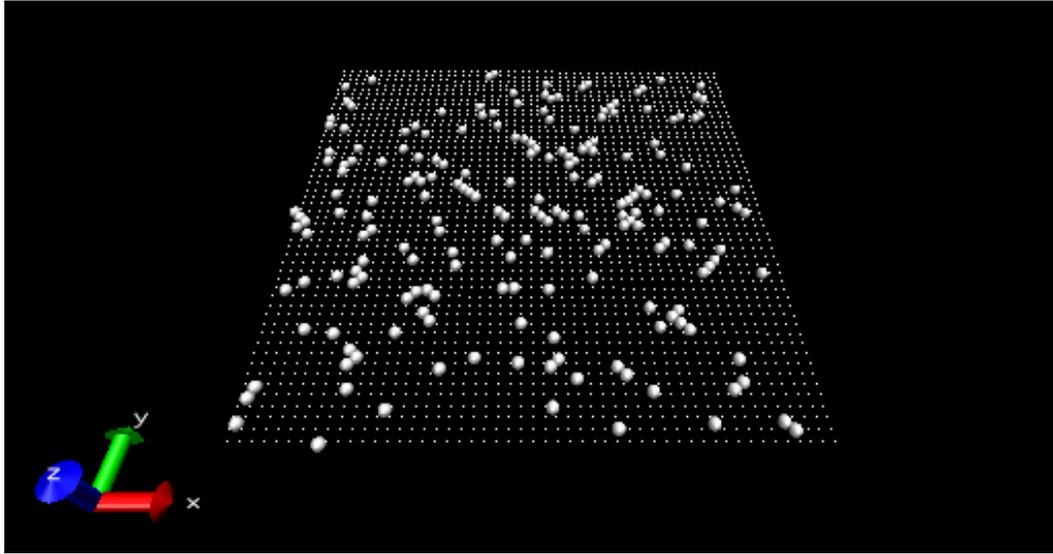


FIG. 7.10 – Distribution de particules numériques après séchage complet du film liquide sur un substrat plan.

La figure 7.10 est une distribution de particules virtuelles correspondant à l'état final de la simulation du séchage d'un film liquide sur un substrat plan tandis que la figure 7.11 est une distribution de particules numériques correspondant au séchage complet d'un film liquide sur un substrat indenté. Qualitativement, on

note un excellent accord entre les distributions numériques et les distributions expérimentales présentées dans les figures 7.6 et 7.7. En effet, de façon analogue aux résultats expérimentaux de la figure 7.6, on observe de petits agrégats, des réseaux linéaires ainsi que des particules isolées sur la figure 7.10. De plus, comme dans le cas présenté par la figure 7.7, une bande compacte de particules numériques est localisée préférentiellement sur la bande rugueuse du substrat virtuel de la figure 7.11. Ainsi, quel que soit le type de substrat considéré, le modèle physique introduit au paragraphe 7.3 décrit de façon très satisfaisante la différence de comportement observée expérimentalement.

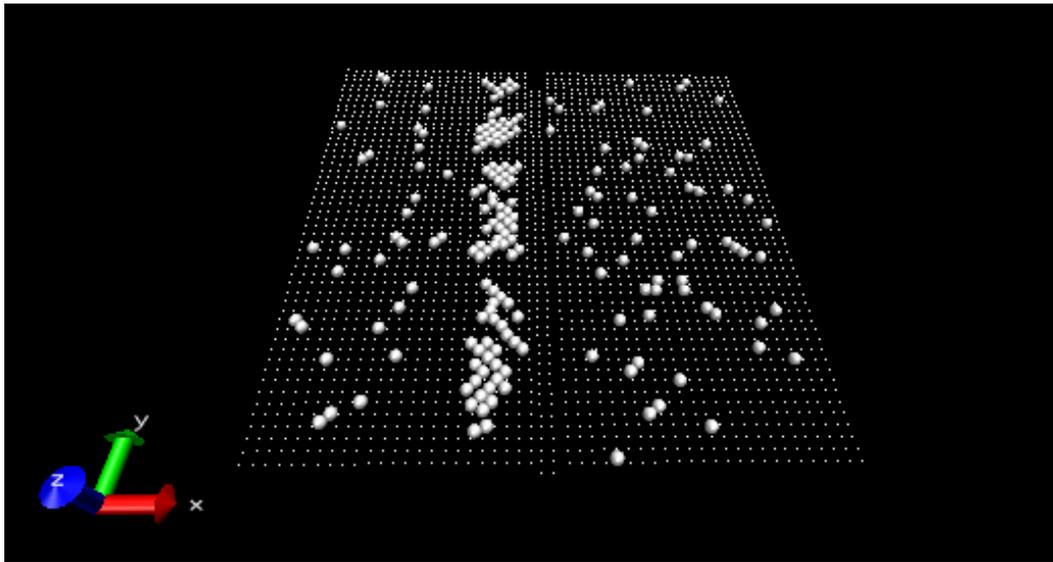


FIG. 7.11 – Distribution de particules numériques après séchage complet du film liquide sur un substrat indenté.

D'une part, nous confirmons que pendant les derniers instants de séchage un film mince liquide tend à former des gouttes plus ou moins interconnectées qui sont responsables des petits agrégats et des réseaux linéaires de particules observés après séchage sur un substrat plan. Dans notre approche numérique, ce phénomène est modélisé par l'action limitée des forces capillaires attractives aux particules proches voisines. En conséquence, les particules virtuelles ne peuvent interagir entre elles que localement ce qui conduit à des structures de petites dimensions.

D'autre part, les résultats numériques mettent clairement en évidence l'importance de la rugosité de surface du substrat en bordure de la rayure à travers l'effet déterminant des forces de friction particule-substrat sur le confinement observé dans le cas d'un substrat indenté.

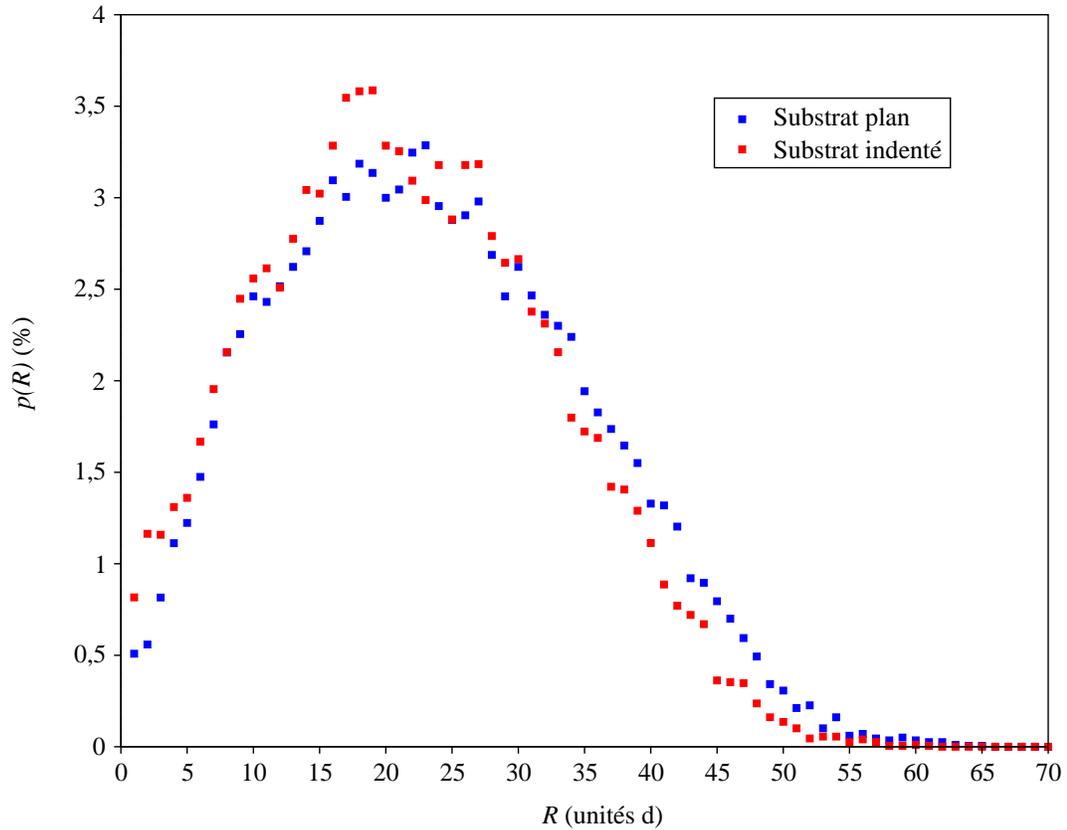


FIG. 7.12 – Proportion de paires de particules virtuelles $p(R)$ (exprimée en %) séparée par la distance R (exprimée en unités d).

Que le substrat soit plan ou indenté, on illustre du point de vue expérimental comme du point de vue théorique que les forces capillaires attractives tendent à confiner les particules plus proches voisines en structures faiblement étendues. Dans le cas particulier d'un substrat indenté, nous démontrons que l'effet de confinement observé sur le bord rugueux de la rayure est induit par les forces de friction particule-substrat.

La figure 7.12 présente la proportion de paires de particules virtuelles $p(R)$ séparée

par la distance R . On calcule cette proportion avec :

$$p(R) = (N(R)/N_{tot}) \times 100 \quad (7.12)$$

où $N(R)$ est le nombre total de paires de particules virtuelles séparées par la distance R et N_{tot} le nombre total de paires. Le cas d'un substrat plan est représenté par des carrés bleus et le cas d'un substrat indenté est représenté par des carrés rouges.

On peut remarquer que pour des distances de séparation inférieures à $20d$, la proportion de paires de particules est plus importante dans le cas d'un substrat indenté. Ce résultat illustre la tendance des particules à s'agglomérer localement en bordure de la rayure dans le cas d'un substrat indenté. Pour des distances de séparation supérieures à $25d$ la tendance précédente est inversée. Ce résultat traduit une proportion de paires de particules séparées par des grandes distances plus élevée dans le cas d'un substrat plan que dans le cas d'un substrat indenté. Cette tendance illustre la répartition plus homogène des particules en surface d'un substrat plan par opposition au confinement observé dans le cas d'un substrat indenté.

7.5 Conclusion

Nous avons mis en évidence par dynamique moléculaire l'importance des effets de friction particule-substrat couplés aux effets capillaires attractifs au cours du séchage d'un film mince liquide sur l'auto-organisation de particules facettées en glissement sur un substrat horizontal. Par simple indentation nous avons créé une zone de plus forte rugosité au voisinage d'un des bords de la rayure conduisant au cours du séchage à la formation de bandes linéaires denses de particules agrégées. Nous avons démontré qu'une zone de forte rugosité est un paramètre plus efficace qu'une rayure pour confiner des particules en surface d'un substrat. Etudes expérimentales et expériences numériques sont en très bon accord et illustrent une méthode de synthèse efficace pour la création de réseaux denses de particules micrométriques facettées par un processus naturel d'auto-organisation.

CONCLUSION

Dans ce travail de thèse nous avons appliqué des méthodes de simulation numériques, couplées à des modèles physiques à différentes échelles d'espace pour simuler et interpréter des phénomènes d'auto-organisation.

Nous avons d'abord focalisé notre attention sur le système $\{\text{YSZ}||(\text{0001})_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}\}$ (le substrat $(\text{0001})_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ étant plan ou rugueux) caractéristique du comportement de mise en îlots, sous l'effet d'un traitement thermique, de films minces épitaxiés déposés par voie sol-gel sur des substrats orientés. Une étude *ab initio* à l'échelle atomique a montré un mécanisme de croissance compétitif entre les interfaces (1), (2) et l'interface (3) sur un substrat plan. Un modèle à l'échelle nanométrique et un algorithme Monte-Carlo classique ont permis de compléter cette étude en simulant d'un point de vue phénoménologique le processus de mise en îlots et l'évolution des relations d'épitaxie de ce type de film pour expliquer les résultats expérimentaux de Bachelet *et coll.* [22–24].

Nous avons ensuite élargi le champ d'application des algorithmes Monte-Carlo en développant un nouveau modèle physique, encore à l'échelle nanométrique, pour simuler le comportement et les paramètres physiques responsables de la mise en îlots mais pour des films minces synthétisés par des procédés de type PVD-CVD. Les résultats numériques ont été comparés à des résultats expérimentaux concernant le système de référence $\{\text{Ge}||\text{Si}\}$. Nous avons montré en particulier que la loi de comportement, vis à vis de l'épaisseur du film mince, est l'opposée de celle que l'on peut observer dans le cas de films produits par voie sol-gel.

Nous avons enfin simulé le phénomène d'auto-organisation de particules immergées dans un film liquide en évaporation, l'ensemble reposant sur un substrat plan ou indenté, grâce à un modèle physique à l'échelle microscopique et un algorithme de dynamique moléculaire prédicteur-correcteur. Les résultats numériques ont montré que l'agglomération préférentielle des particules sur la partie rugueuse d'un substrat indenté est liée aux forces de friction particule-substrat.

Les modèles physiques et les méthodes de simulation mis en oeuvre ont conduit à une interprétation, déterministe ou phénoménologique, des phénomènes et des paramètres physiques responsables des processus d'auto-organisation spécifiques à chaque famille de systèmes que nous avons étudiée : la mise en îlots de films minces solides épitaxiés synthétisés d'une part par voie sol-gel et d'autre part par des procédés PVD-CVD ainsi que l'agglomération de particules solides en mouvement dans un film liquide en évaporation.

On peut cependant discuter et proposer d'autres choix et/ou hypothèses vis à vis de la conception des modèles physiques et des démarches expérimentales de synthèse et de caractérisation.

Dans l'approche *ab initio* d'abord, les énergies d'interfaces ont été obtenues sans optimiser la distance de séparation couche-substrat et sans relaxer les positions atomiques. Le premier point est de loin le plus délicat et il serait intéressant de réaliser cette étude pour éventuellement relaxer ensuite les positions atomiques. Cela dit il est probable que les résultats obtenus de cette manière ne permettent pas d'aller au-delà des informations que nous avons déjà obtenues.

Dans l'approche Monte-Carlo ensuite, nous avons introduit d'une part la méthode de synthèse et de caractérisation de films YSZ sur des substrats $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ d'orientation aléatoire et la caractérisation du processus de mise en îlots par AFM en fonction de la température de traitement thermique. Une étude complémentaire par diffraction des rayons X et cartographie du réseau réciproque permettrait de déterminer précisément les relations d'épitaxie. Nous avons présenté d'autre part des modèles phénoménologiques aboutissant à des analyses et des interprétations qualitatives vis à vis des données expérimentales. Cependant les résultats obtenus illustrent correctement les principales tendances du phénomène de mise en îlots de films minces solides épitaxiés synthétisés par voie sol-gel et PVD-CVD illustrées respectivement par les systèmes expérimentaux de référence $\{\text{YSZ}||(\text{0001})_{\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3}\}$ et $\{\text{Ge}||\text{Si}\}$. On peut remarquer que le modèle concernant les films minces déposés

par voie sol-gel ne prend pas en compte l'évolution de l'orientation cristallographique des domaines dans le plan de l'interface; ce point pourrait être résolu en adoptant une démarche similaire à celle qui a été introduite pour les orientations cristallographiques selon la normale au plan de l'interface. Dans la description du modèle concernant les films minces synthétisés par des procédés PVD-CVD nous avons choisi de considérer uniquement des films monocristallins en ne tenant pas compte de la présence éventuelle de joints de grains. Cette simplification ne modifie pas la discussion mais dans le cas général cet aspect aurait pu être abordé.

Dans l'approche de dynamique moléculaire enfin, il serait intéressant d'optimiser le procédé simple que nous avons utilisé pour obtenir les bandes de particules agglomérées en surface d'un substrat indenté. Une solution possible consisterait à mettre en oeuvre un dispositif dérivé de la technique '*scratch-test*' [215] pour réaliser un réseau plus régulier de rayures et ce de manière reproductible afin de contrôler précisément les zones d'agglomération préférentielles des particules en surface du substrat.

LISTE DES TABLEAUX

2.1	Paramètres relaxés des mailles rhomboédrique et hexagonale de α - Al_2O_3 et de la maille orthorhombique de κ - Al_2O_3 (\AA), comparaison avec des résultats de la littérature; α_{rh} est l'angle de la maille rhomboédrique (degrés).	59
2.2	Paramètres de l'équation d'état de Murnaghan, V_0 ($\text{\AA}^3/\text{atome}$), B_0 (GPa) et B'_0 , pour α - Al_2O_3 et κ - Al_2O_3 en LDA et GGA; comparaison avec des données de la littérature.	61
2.3	Paramètres de maille relaxés des phases m-, t- et c- ZrO_2 (\AA), comparaison avec des résultats de la littérature; β est l'angle de la phase monoclinique (degrés) et d_z est la distorsion tétragonale des atomes d'oxygène dans la direction \mathbf{c}	62
2.4	Paramètres de l'équation d'état de Murnaghan, V_0 ($\text{\AA}^3/\text{atome}$), B_0 (GPa) et B'_0 pour les phases m-, t-, et c- ZrO_2 ; comparaison avec des résultats de la littérature.	64
2.5	Paramètre de maille relaxé a (\AA); paramètre de l'équation d'état de Murnaghan, V_0 ($\text{\AA}^3/\text{atome}$), B_0 (GPa) et B'_0 ; coordonnées relaxées de Wyckoff de Y_{II} et O pour la structure bixbyite de Y_2O_3 ; comparaison avec d'autres résultats de la littérature.	64
2.6	Calcul de l'énergie de surface libre non relaxée et relaxée de $(0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$, $\gamma_{(0001)}$ (J/m^2), en fonction de N pour $N = 9, 12, 15, 18$ couches atomiques.	65
2.7	Relaxation moyenne des plans atomiques dans la direction $[001]$ de α - Al_2O_3 exprimée en pourcentage des distances de référence entre les plans du ' <i>bulk</i> ' pour $N = 9, 12, 15, 18$ couches atomiques.	67
2.8	Energies des surfaces libres de YSZ, $\gamma_{(100)}$ et $\gamma_{(111)}$, non relaxées et relaxées (J/m^2).	69

2.9	Désaccords des paramètres de maille ϵ par rapport aux paramètres de référence des 'bulks' (%) et nombre total d'atomes n_a pour chaque modèle d'interface. N_{cx} et N_{sx} , N_{cy} et N_{sy} , correspondent respectivement au nombre de cellules de couche et de substrat dans les directions x et y	71
2.10	Energies des surfaces libres non relaxées des systèmes YSZ et $(0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ sous contrainte (J/m^2) en LDA.	76
4.1	Quantités molaires et volumes utilisés pour préparer 15 mL de sol précurseur de la phase YSZ à 10% molaire en oxyde d'yttrium. . . .	95
6.1	Coefficients de Gear de l'algorithme prédicteur-correcteur.	136

LISTE DES FIGURES

1.1	Illustration schématique de la forme générale prise par $V_{ext}(\mathbf{r})$, $\tilde{V}_{ext}(\mathbf{r})$, $\phi_j(\mathbf{r})$ et $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$, d'après Payne <i>et coll.</i> [41].	27
1.2	Représentation des composantes radiales des fonctions de base et des projecteurs pour Mo, le rayon de coupure est $r_c = 1.5$ bohr. Les fonctions $\phi_j(\mathbf{r})$, $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$ et $\tilde{p}_j(\mathbf{r})$ sont représentées respectivement par les lignes solides, pointillées et tirets. D'après Holzwarth <i>et coll.</i> [59]	35
1.3	Illustration l'effet du nombre d'ensemble de fonctions de base et de projecteurs sur la correspondance des dérivées logarithmiques pour le moment angulaire $l = 1$ (p) de l'atome d'oxygène. Les points noirs correspondent au calcul tout électrons tandis que les losanges et les cercles correspondent aux résultats PAW pour un et deux ensembles de fonctions de base et de projecteurs respectivement. D'après Holzwarth <i>et coll.</i> [59]	36
2.1	Mise en évidence par AFM de la forme des nanoîlots YSZ en fonction de l'état de surface du substrat $(0001)_{\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3}$ (a) plan et (b) rugueux ; l'échelle de droite donne la correspondance entre la couleur des îlots et leur hauteur. Les dimensions de chaque image sont $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ dans le plan de la surface du substrat. On observe très clairement une transition {îlots 2D \rightarrow îlots 3D}. D'après Bachelet <i>et coll.</i> [23].	44
2.2	Schéma d'une cellule (définie par les pointillés, les disques symbolisent des atomes et les traits leurs liaisons) représentant un 'bulk' (gauche) et un 'slab' (droite) reproduite avec une couche de vide dans la direction z pour définir la surface libre. On peut remarquer que la périodicité dans la direction z implique de considérer une surface libre à la base et au sommet du groupement d'atomes. D'après Payne <i>et coll.</i> [41].	47

2.3	Représentation des composantes radiales des fonctions de base et des projecteurs pour O ; le rayon de coupure est $r_c = 1.4$ bohr. . . .	50
2.4	Représentation des composantes radiales des fonctions de base et des projecteurs pour Al ; le rayon de coupure est $r_c = 1.8$ bohr. . . .	51
2.5	Représentation des composantes radiales des fonctions de base et des projecteurs pour Zr ; le rayon de coupure est $r_c = 2$ bohr.	52
2.6	Dérivées logarithmiques de $ \tilde{\Psi}\rangle$ et $ \Psi\rangle$ des atomes d'oxygène (haut) et d'aluminium (bas) pour $l = 0$ (<i>s</i>) et $l = 1$ (<i>p</i>).	53
2.7	Dérivées logarithmiques de $ \tilde{\Psi}\rangle$ et $ \Psi\rangle$ des atomes d'yttrium (haut) et de zirconium (bas) pour $l = 0$ (<i>s</i>), $l = 1$ (<i>p</i>) et $l = 2$ (<i>d</i>).	54
2.8	Tests de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure E_c (gauche) et de la taille du maillage de Monkhorst-Pack dans la zone de Brillouin (droite) pour le cas particulier de la zircone cubique.	55
2.9	Représentation de E en fonction de V (carrés) et de l'affinement par l'équation d'état de Murnaghan (courbe) pour les phases α -Al ₂ O ₃ et κ -Al ₂ O ₃ dans le cadre de la LDA (gauche) et de la GGA (droite).	58
2.10	Représentation de E en fonction de V (carrés) et de l'affinement par l'équation d'état de Murnaghan (courbe) pour les phases 'm', 't' et 'c' de ZrO ₂ dans le cadre de la LDA (gauche) et de la GGA (droite).	63
2.11	Gauche : orientations cristallographiques relatives et dimensions des cellules élémentaires α -Al ₂ O ₃ et YSZ (en pointillés) dans les directions x et y pour chaque interface modèle. Pour le modèle de l'interface (3), les orientations cristallographiques [100] et [010] de YSZ sont en dehors du plan (x,y) de l'interface et sont représentées en pointillés. Droite : vue latérale des supercellules des interfaces (1), (2) et (3). Les atomes Y et Zr sont en blanc, les atomes d'oxygène sont en bleu clair et les atomes d'aluminium sont en violet. Les directions cristallographiques sont celles de la phase YSZ.	72

2.12	Illustration de la géométrie du système modèle et des énergies d'interfaces prises en compte : supercellule reproduite périodiquement dans la direction z (a) avec une couche de vide (b) sans couche de vide.	73
4.1	Images AFM illustrant la transition {(a) îlots 2D \rightarrow (b) îlots 3D} d'un film mince de YSZ après traitement thermique sur un substrat $(0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ respectivement plan (a) ou rugueux (b). Les dimensions latérales sont $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ dans le plan (x,y) ; la hauteur maximale atteinte dans la direction z est 93.7 nm dans le cas (a) et 118.2 nm dans le cas (b). D'après Bachelet <i>et coll.</i> [24].	92
4.2	Images AFM illustrant l'évolution de la rugosité de surface de films minces YSZ déposés sur un substrat d'alumine alpha d'orientation cristallographique aléatoire. Pour chaque température et temps de palier de traitement thermique (1000°C à gauche, 1350°C au milieu et 1500°C à droite) les images planes illustrent la rugosité de la surface du film grâce à l'échelle de correspondance entre la couleur et la hauteur située à droite tandis que les images en perspective mettent en évidence le processus de mise en îlots qui leurs est associé.	96

4.3	Modélisation du film mince dans le cas d'un substrat parfait (a) et dans le cas d'un substrat présentant une distribution aléatoire de défauts de surface représentés par les points noirs (b); les flèches rouges symbolisent la répétition imposée dans le plan (x,y) par les conditions aux limites périodiques. Dans le cas (a), chaque domaine cristallin i possède quatre plus proches voisins tandis que dans le cas (b) chaque domaine cristallin i a plus ou moins de voisins en fonction de la densité de défauts en surface du substrat; dans cet exemple, le domaine i présentera au plus cinq plus proches voisins tandis que le domaine j en comptera six (il suffit de compter le nombre de cotés que possède le polygone délimitant chacun des domaines dans le plan (x,y)).	98
4.4	Représentation schématique des mesures caractéristiques du système dans le cas d'un substrat parfait.	100
4.5	Paramètres cristallographiques utilisés pour le calcul des énergies $E_{d_{hi}}$ et $E_{d_{vi}}$ dans le cas d'un substrat rugueux.	105
4.6	Résultat numérique de la fragmentation d'un film mince virtuel sur un substrat plan (gauche) et sur un substrat rugueux (droite) après $t = 10^9$ MCS. On représente les hauteurs $h = 1, 2, 3, 4$ nm respectivement avec les couleurs noir, bleu, rouge et jaune. Le substrat apparaît en blanc. Les paramètres sont $A = 1 \text{ J.m}^{-3}$, $B = 1 \text{ J.m}^{-2}$ et $C = 1 \text{ J.m}^{-2}$	107
4.7	Evolution du nombre de domaines présentant les hauteurs $h = 0, 1, 2, 3, 4$ nm en fonction du temps Monte-Carlo dans le cas d'un substrat plan (a) et d'un substrat avec des défauts de surface (b). Les paramètres sont $A = 1 \text{ J.m}^{-3}$ et $B = C = 1 \text{ J.m}^{-2}$	108

4.8	Evolution du nombre de domaines présentant les orientations cristallographiques $d_h = 0.5, 1, 1.5, 2.5$ Å dans le plan horizontal et $d_v = 0.5, 1, 1.5, 2.5$ Å dans le plan vertical, respectivement en (a) et (b), en fonction du temps Monte-Carlo pour un substrat plan. Les mêmes grandeurs sont représentées, respectivement en (c) et (d), dans le cas d'un substrat avec des défauts de surface. Les paramètres sont $A = 1 \text{ J.m}^{-3}$ et $B = C = 1 \text{ J.m}^{-2}$	109
4.9	Evolution du nombre de domaines présentant les hauteurs $h = 0, 1, 2, 3, 4$ nm (a) et $h = 5, 6, 7, 8, 9, 10$ nm (b) en fonction du temps Monte-Carlo (MCS) dans le cas d'un substrat plan. Les mêmes grandeurs sont représentées, respectivement en (c) et (d), dans le cas d'un substrat rugueux. Les paramètres sont $A = 10^{-5} \text{ J.m}^{-3}$ et $B = C = 10^5 \text{ J.m}^{-2}$	111
4.10	Evolution du nombre de domaines présentant les orientations cristallographiques $d_h = 0.5, 1, 1.5, 2.5$ Å dans le plan horizontal et $d_v = 0.5, 1, 1.5, 2.5$ Å dans le plan vertical, respectivement en (a) et (b), en fonction du temps Monte-Carlo pour un substrat plan. Les mêmes grandeurs sont représentées, respectivement en (c) et (d), dans le cas d'un substrat rugueux. Les paramètres sont $A = 1 \text{ J.m}^{-3}$, $B = 10^{-5} \text{ J.m}^{-2}$ et $C = 1 \text{ J.m}^{-2}$	113
4.11	Mise en évidence de la forme des nanoîlots YSZ virtuels (images du haut) en fonction de l'état de surface du substrat $(0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ plan (gauche) et rugueux (droite). Les paramètres sont $A = 1755.10^{13} \text{ J.m}^{-3}$ et $B = C = 1240.10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$. Images AFM (bas) de nanoîlots YSZ réels sur un substrat $(0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ plan (gauche) et sur un substrat rugueux (droite). D'après Bachelet <i>et coll.</i> [23].	115
5.1	Simulation de la mise en îlots d'un film mince déposé par voie sol-gel en fonction de l'épaisseur pour un temps Monte-Carlo total $t = 10^7$ MCS. Les couches sont représentées en projection sur le plan (x,y)	123

5.2	Simulation de la mise en îlots d'un film mince déposé par PVD-CVD en fonction de l'épaisseur (haut) et de la différence de paramètre de maille (bas) pour un temps Monte-Carlo total $t = 10^7$ MCS. Les couches sont représentées en projection sur le plan (x,y)	124
5.3	Simulation de la mise en îlots d'un film mince déposé par PVD-CVD en fonction de l'épaisseur (haut) et de la différence de paramètre de maille (bas) pour un temps Monte-Carlo total $t = 10^7$ MCS. Les couches sont représentées en perspective.	125
5.4	Figure du haut : clichés LEEM révélant l'apparition d'îlots $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sur des substrats Si (100) en fonction du nombre de monocouches déposées (donc de l'épaisseur du film mince) pour $x = 0.25$ (a) 54 ML (b) 60 ML (c) 66 ML et (d) 78 ML ; la surface de chaque cliché est $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. D'après Sutter <i>et coll.</i> [25]. Figure du bas : clichés LEEM révélant l'apparition d'îlots $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sur des substrats Si (100) en fonction de la proportion x de Ge (donc de la différence de paramètre de maille à l'interface film-substrat) pour une épaisseur fixe du film mince (a) $x = 0.25$ (b) $x = 0.34$ (c) $x = 0.40$; la surface de chaque cliché est $1.8 \times 1.8 \mu\text{m}^2$. Les clichés en noir correspondent à une transformée de Fourier bi-dimensionnelle qui illustre l'apparition d'un ordre à longue distance lorsque x augmente. D'après Tromp <i>et coll.</i> [26].	126
7.1	Image de microscopie électronique à balayage d'un film d'opale formé avec des sphères de polystyrène de 202 nm de diamètre ; les indexations correspondent à des familles de plans denses d'un empilement cubique compact. D'après Fudouzi <i>et coll.</i> [196].	140
7.2	Images de microscopie optique de particules de diamant, de diamètre moyen (a) $1 \mu\text{m}$ et (b) $10 \mu\text{m}$, immergées dans une goutte d'eau en cours de séchage sur un substrat de silice amorphe de qualité optique.	140

7.3	Répartition de particules chargées sur un substrat électriquement activé ; les zones chargées négativement sont des cercles de diamètre $5.6 \mu\text{m}$ formant un réseau carré de maille $10 \mu\text{m}$, le reste de la surface du substrat est chargée négativement. Dans les cas (a) et (b) des particules chargées positivement sont attirées par les zones négatives du substrat tandis que dans le cas (c), des particules chargées négativement sont localisées sur la partie positive du substrat. Le cas (b) correspond au cas (a) après séchage complet de la couche liquide ; la densification observée dans le cas (b) s'interprète par l'action des forces capillaires attractives au cours du séchage. Le schéma encadré en haut à droite illustre le procédé de fabrication du réseau chargé en surface du substrat. D'après Aizenberg <i>et coll.</i> [204].	142
7.4	Image de microscopie électronique à balayage illustrant la morphologie et la taille des particules de diamant.	144
7.5	Schéma de la surface du substrat au voisinage de la rayure dans les plans (x,y) et (x,z) (gauche) et mise en évidence de la partie rugueuse d'un substrat rayé par microscopie électronique à balayage (droite).	145
7.6	Caractérisation par microscopie optique de la répartition des particules après séchage complet du liquide dans le cas d'un substrat plan.	146
7.7	Caractérisation par microscopie optique de la répartition des particules après séchage complet du liquide dans le cas d'un substrat indenté.	147
7.8	Illustration des degrés de liberté autorisés pour un substrat plan (haut) et un substrat indenté (bas) dans le plan (x,z) ; les flèches indiquent la direction et le sens des déplacements possibles.	149
7.9	Schéma de l'ensemble des paramètres physiques pris en compte dans le calcul des forces capillaires attractives.	152

7.10	Distribution de particules numériques après séchage complet du film liquide sur un substrat plan.	154
7.11	Distribution de particules numériques après séchage complet du film liquide sur un substrat indenté.	155
7.12	Proportion de paires de particules virtuelles $p(R)$ (exprimée en %) séparée par la distance R (exprimée en unités d).	156

BIBLIOGRAPHIE

- [1] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.T. Teller, E.J. Teller ‘Equation of state Calculation by Fast Computing Machines’ *J. of Chem. Phys.* **21** 1087 (1953).
- [2] P. Hut, J. Makino ‘Computational physics - Astrophysics on the GRAPE family of special-purpose computers’ *Science* **283**, 501 (1999).
- [3] J.M. Dawson ‘Role of computer modeling of plasmas in the 21st century’ *Phys. of Plasmas* **6**, 4436 (1999).
- [4] E. Uzgoren, R. Singh, J. Sim, W. Shyy ‘Computational modeling for multi-phase flows with spacecraft application’ *Prog. in Aerospace Sci.* **43**, 138 (2007).
- [5] W. Lu ‘Theory and simulation of nanoscale self-assembly on substrates’ *J. of Comput. and Theo. Nanoscience* **3**, 342 (2006).
- [6] A. Steane ‘Quantum computing’ *Rep. on Prog. in Phys.* **61**, 117 (1998).
- [7] D. Newth, J. Finnigan ‘Emergence and self-organization in chemistry and biology’ *Australian J. of Chem.* **59**, 841 (2006).
- [8] E. Bonabeau, G. Theraulaz, J.L. Deneubourg, *et coll.* ‘Self-organization in social insects’ *Trends in Ecol. and Evol.* **12**, 188 (1997).
- [9] M. Lazzari, C. Rodriguez-Abreu, J. Rivas, *et coll.* ‘Self-assembly : A minimalist route to the fabrication of nanomaterials’ *J. of Nanosci. and Nanotech.* **6**, 892 (2006).
- [10] D. Grutzmacher, T. Fromherz, C. Dais, *et coll.* ‘Three-dimensional Si/Ge quantum dot crystals’ *Nano Lett.* **7**, 3150 (2007).
- [11] J. Igués-Mullol, J. Claret, R. Reigada, *et coll.* ‘Spread monolayers : Structure, flows and dynamic self-organization phenomena’ *Phys. Rep.-Rep Sec. of Phys. Lett.* **448**, 163 (2007).
- [12] M. Popescu ‘Angstrom-science, angstrom-technology, angstrom-devices : A new challenge’ *J. of Optoelec. and Adv. Mat.* **8**, 755 (2006).

- [13] J.N. Aqua, T. Frisch, A. Verga ‘Nonlinear evolution of a morphological instability in a strained epitaxial film’ *Phys. Rev. B* **76**, 165319 (2007).
- [14] Y.Z. Huang, S.G. Wang, C. Wang C, *et coll.* ‘Self-organization of nanoneedles in Fe/GaAs (001) epitaxial thin film’ *App. Phys. Lett.* **88**, 103104 (2006).
- [15] U. Luders, F. Sanchez, J. Fontcuberta ‘Self-organized growth of nanometric pyramids in ferrimagnetic epitaxial CoCr_2O_4 films’ *Mat. Sci. and Eng. B-Sol. State Mat. for Adv. Tech.* **126**, 212 (2006).
- [16] S.M. Wise, J.S. Lowengrub, J. S. Kim, *et coll.* ‘Quantum dot formation on a strain-patterned epitaxial thin film’ *App. Phys. Lett.* **87**, 133102 (2005).
- [17] M. Suzuki, T. Yasukawa, Y. Mase, *et coll.* ‘Dielectrophoretic micropatterning with microparticle monolayers covalently linked to glass surfaces’ *Langmuir* **20**, 11005 (2004).
- [18] A. Bolognesi, C. Mercogliano, S. Yunus, *et coll.* ‘Self-organization of polystyrenes into ordered microstructured films and their replication by soft lithography’ *Langmuir* **21**, 3480 (2005).
- [19] Z.W. Deng, X.X. Hu, L. Li, *et coll.* ‘Self-assembled poly(styrene-co-N-isopropylacrylamide) film induced by capillary force’ *J. of App. Polymer Sci.* **99**, 3514 (2006).
- [20] W.H. Huang, J. Li, C.X. Luo, *et coll.* ‘Different colloids self-assembly in micromolding’ *Col. and Surf. A-Physicochem. and Eng. Aspects* **273**, 43 (2006).
- [21] J.F. Brinker, G.W. Scherer ‘Sol Gel Science : the physics and chemistry of sol gel processing’ *Academic Press Inc.* (1990).
- [22] R. Bachelet, Thèse ‘Couches minces d’oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt’, www.unilim.fr/theses/2006/sciences/2006limo0044/bachelet_r.pdf Limoges France (2006).
- [23] R. Bachelet, A. Boule, B. Soulestin, F. Rossignol, A. Dauger, R. Guinebretiere ‘Two-dimensional versus three-dimensional post-deposition grain growth in

- epitaxial oxide thin films Influence of the substrate surface roughness' *Thin Solid Films* **515**, 7080-7085 (2007).
- [24] R. Bachelet, S. Cottrino, G. Nahélou, V. Coudert, A. Boulle, B. Soulestin, F. Rossignol, R. Guinebretière and A. Dauter 'Self-patterned oxide nanostructures grown by post-deposition thermal annealing on stepped surfaces' *Nanotechnology* **18**, 015301 (2007).
- [25] P. Sutter, M.C. Lagally 'Nucleationless Three-Dimensional Island Formation in Low-Misfit Heteroepitaxy' *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4637 (2000).
- [26] R.M. Tromp, F.M. Ross and M.C. Reuter 'Instability-Driven SiGe Island Growth' *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4641 (2000).
- [27] G. Capellini, M. De Seta, F. Evangelisti 'Influence of the growth parameters on self-assembled Ge islands on Si(100)' *Mater.Sci. Eng. B* **89**, 184-187 (2001).
- [28] A. Portavoce, M. Kammler and R. Hull 'Growth kinetics of Ge islands during Ga-surfactant-mediated ultrahigh vacuum chemical vapor deposition on Si(001)' *Phys. Rev. B* **70**, 195306 (2004).
- [29] P.S. Chen, Z. Pei, Y.H. Peng, S.W. Lee, M.-J. Tsai 'Boron mediation on the growth of Ge quantum dots on Si (100) by ultra high vacuum chemical vapor deposition system' *Mater. Sci. Eng. B* **108**, 213-218 (2004).
- [30] R.J. Wagner and E. Gulari 'Simulation of Ge/Si intermixing during heteroepitaxy' *Phys. Rev. B* **69**, 195312 (2004).
- [31] R.J. Wagner, E. Gulari 'Thermodynamic control of germanium quantum dot growth on silicon' *Surf. Sci.* **590**, 1-8 (2005).
- [32] B. Voigtländer 'Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunneling microscopy during growth' *Surf. Sci. Rep.* **43**, 127-254 (2001).
- [33] E. Bauer 'Phaenomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen I.' *Zeitschrift für Kristallographie* **110**, 372 (1958).

- [34] F. Lallet, N. Olivi-Tran and L.J. Lewis ‘Interface energies of (100)_{YSZ} and (111)_{YSZ} epitaxial islands on (0001) _{α -Al₂O₃} substrates from first principles’ *ArXiv :0801.3594* (2008) submitted to *Phys. Rev. B*.
- [35] F. Lallet, R. Bachelet, A. Dauger, and N. Olivi-Tran ‘Monte Carlo approach to island formation during thermal treatment of thin films’ *Phys. Rev. B* **74**, 075411 (2006).
- [36] F. Lallet, A. Dauger, and N. Olivi-Tran ‘Comparison between models of insulator and semiconductor thin films islanding’ *Phys. Stat. Sol. C* **4**, 1189-1192 (2006).
- [37] F. Lallet, N. Olivi-Tran and A. Dauger ‘Experiments and simulations of thin solid films islanding’ book chapter in ‘Ceramics Materials : Research Trends’ Editor P.B. Lin *Nova Science Publishers Inc. New York* (2007).
- [38] F. Lallet and N. Olivi-Tran ‘Micrometer-sized particles in a two-dimensional self-assembly during drying of liquid film’ *Phys. Rev. E* **74**, 061401 (2006).
- [39] P. Hohenberg and W. Kohn ‘Inhomogeneous Electron Gas’ *Phys. Rev.* **136 :B**, 864 (1964).
- [40] W. Kohn and L.J. Sham ‘Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects’ *Phys. Rev.* **140 :A**, 1133 (1965).
- [41] M.C. Payne, M.P. Teter and D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos ‘Iterative minimisation techniques for iterative *ab initio* total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients’ *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [42] R.M. Martin ‘Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods’ *Cambridge University Press* (2004).
- [43] J.P. Perdew, Y. Wang ‘Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy’ *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [44] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof ‘Generalized Gradient Approximation Made Simple’ *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

- [45] C. Kittel ‘Introduction à la physique de l’état solide’ *John Wiley & Sons*, 8 ed. (2005).
- [46] H.J. Monkhorst, J.D. Pack ‘Special points for Brillouin-zone integrations’ *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [47] R. Car and M. Parrinello ‘Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory’ *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [48] M.P. Teter, M.C. Payne, D.C. Allan ‘Solution of Schrödinger’s equation for large systems’ *Phys. Rev. B* **40**, 12255 (1989).
- [49] D. Anderson ‘Iterative procedures for nonlinear integral equations’ *J. of the Assoc. Comput. Mach.* **12**, 547 (1965).
- [50] J.F. Annett ‘Efficiency of algorithms for Kohn-Sham density functional theory’ *Comput. Mater. Sci.* **4**, 23 (1995).
- [51] X. Gonze ‘Towards a potential-based conjugate gradient algorithm for order-N self-consistent total energy calculations’ *Phys. Rev. B* **54**, 4383 (1996).
- [52] P.H. Dederichs and R. Zeller ‘Self-consistency iterations in electronic-structure calculations’ *Phys. Rev. B* **28**, 5462 (1983).
- [53] N. Troullier, J. Martins ‘Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations’ *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [54] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang ‘Norm-Conserving Pseudopotentials’ *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [55] G.P. Kerker ‘Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications’ *J. Phys. C : Solid St. Phys.* **13**, L189 (1980).
- [56] D. Vanderbilt ‘Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism’ *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [57] P.E. Blöchl ‘Projector augmented-wave method’ *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [58] N.A.W. Holzwarth, G.E. Matthews, R.B. Dunning, A.R. Tackett and Y. Zeng ‘Comparison of the projector augmented-wave, pseudopotential, and linearized

- augmented-plane-wave formalisms for density-functional calculations of solids' *Phys. Rev. B* **55**, 2005 (1997).
- [59] A.R. Tackett, N.A.W. Holzwarth, and G.E. Matthews 'A Projector Augmented Wave (PAW) code for electronic structure calculations, Part I : *atompaw* for generating atom-centered functions' *Comp. Phys. Com.* **135** 329-347, 348-376 (2001).
- [60] R.P. Feynman 'Forces in Molecules' *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
- [61] C. Broyden 'A Class of Methods for Solving Nonlinear Simultaneous Equations' *Math. Comput.* **19**, 577 (1965).
- [62] V. Repain, J.M. Berroir, S. Rousset, and J. Lecoer 'Growth of self-organized cobalt nanostructures on Au(111) vicinal surfaces' *Surf. Sci.* **447** L152 (2000).
- [63] F. Silly and M.R. Castell 'Selecting the Shape of Supported Metal Nanocrystals : Pd Huts, Hexagons, or Pyramids on SrTiO₃(001)' *Phys. Rev. Lett.* **94**, 046103 (2005).
- [64] K. Alchalabi, D. Zimin, G. Kostorz, and H. Zogg 'Self-Assembled Semiconductor Quantum Dots with Nearly Uniform Sizes' *Phys. Rev. Lett.* **90**, 026104 (2003).
- [65] J.C. Nie, H. Yamasaki, and Y. Mawatari 'Self-assembled growth of CeO₂ nanostructures on sapphire' *Phys. Rev. B* **70**, 195421 (2004).
- [66] F. Sanchez, U. Lüders, G. Herranz, I.C. Infante, J. Fontcuberta, M.V. Garcia-Cuenca, C. Ferrater, and M. Varela, 'Self-organization in complex oxide thin films : from 2D to 0D nanostructures of SrRuO₃ and CoCr₂O₄' *Nanotech.* **16**, S190 (2005).
- [67] E. Vasco, S. Karthäuser, R. Dittman, J.Q. He, C.L. Jia, K. Szot, and R. Waser 'SrZrO₃ Nanopatterning Using Self-Organized SrRuO₃ as a Template' *Ad. Mater.* **17**, 281 (2005).
- [68] Y. He, C.C. Zhu, and J. Zhang 'The study on mechanism of ultraviolet laser emission at room temperature from nanocrystal thin ZnO films grown on sapphire substrate by L-MBE' *Micro. J.* **35**, 389-392 (2004).

- [69] W. Heiss, E. Kaufmann, M. Böberl, T. Schwarzl, G. Springholz, G. Hesser, F. Schäffler, K. Koike, H. Harada, M. Yano, *et coll.* ‘Highly luminescent nanocrystal quantum dots fabricated by lattice-type mismatched epitaxy’ *Physica E* **35**, 241 (2006).
- [70] D. Zhao, Y. Zhu, and J. Liu ‘Charge storage in a metal-oxide-semiconductor capacitor containing cobalt nanocrystals’ *Solid-State Elec.* **50**, 268-271 (2006).
- [71] J. Prokop, A. Kukunin, and H.J. Elmers ‘Spin-polarized tunneling spectroscopy and magnetic coupling in Au-coated Fe/Mo(110 nanostructures’ *Phys. Rev. B* **75**, 144423 (2007).
- [72] V. Tasco, N. Deguffroy, A.N. Baranov, E. Tournié, B. Satpati, A. Trampert, M. Dunaevski, and A. Titkov ‘High-density InSb-based quantum dots emitting in the mid-infrared’ *J. Cryst. Growth* **301**, 713-717 (2007).
- [73] V.I. Klimov, S.A. Ivanov, J. Nanda, M. Achermann, I. Bezel, J.A. McGuire, and A. Piryatinski ‘Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals’ *Nature* **447**, 441 (2007).
- [74] J. Wenisch, L. Ebel, C. Gould, G. Schmidt, L.W. Molenkamp, and K. Brunner ‘Epitaxial GaMnAs layers and nanostructures with anisotropy in structural and magnetic properties’ *J. Cryst. Growth* **301-302**, 638-641 (2007).
- [75] F.F. Lange ‘Chemical Solution Routes to Single-Crystal Thin Films’ *Science* **273**, 903 (1996).
- [76] G. Ballabio, M. Bernasconi, F. Pietrucci, and S. Serra ‘Ab initio study of yttria-stabilized cubic zirconia surfaces’ *Phys. Rev. B* **70**, 075417 (2004).
- [77] D.M. Duffy, J.H. Harding, and A.M. Stoneham ‘A calculation of the structure and energy of the Nb/Al₂O₃ interface’ *Acta Mater.* **44**, 3293 (1996).
- [78] W. Zhang, J.R. Smith ‘Stoichiometry and adhesion of Nb/Al₂O₃’ *Phys. Rev. B* **61**, 16883 (2000).
- [79] I.G. Batyrev, A. Alavi and M.W. Finnis ‘Equilibrium and adhesion of Nb/sapphire : The effect of oxygen partial pressure’ *Phys. Rev. B* **62**, 4698 (2000).

- [80] W. Zhang and J.R. Smith ‘Nonstoichiometric Interfaces and Al₂O₃ Adhesion with Al and Ag’ *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3225 (2000).
- [81] D.J. Siegel, L.G. Hector, and J.B. Adams ‘Adhesion, atomic structure, and bonding at the Al(111)/ α -Al₂O₃(0001) interface : A first principles study’ *Phys. Rev. B* **65**, 085415 (2002) and references therein.
- [82] S.B. Sinnott and E.C. Dickey ‘Ceramic/metal interface structures and their relationship to atomic- and meso-scale properties’ *Mater. Sci. Eng. R* **43**, 1-59 (2003) and references therein.
- [83] S.V. Dmitriev, N. Yoshikawa, and Y. Kagawa ‘Misfit accommodation at the Cu(111)/ α -Al₂O₃(0001) interface studied by atomistic simulation’ *Comp. Mat. Sci.* **29**, 95 (2004).
- [84] A. Christensen and E.A. Carter ‘Adhesion of ultrathin ZrO₂(111) films on Ni(111) from first principles’ *J. Chem. Phys.* **114**, 5816 (2001).
- [85] A. Christensen and E.A. Carter ‘First-principles characterization of a hetero-ceramic interface : ZrO₂(001) deposited on an α -Al₂O₃(10 $\bar{1}$ 2) substrate’ *Phys. Rev. B* **62**, 16968 (2000).
- [86] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, and D.C. Allan ‘First-principles computation of material properties : the ABINIT software project’ *Comput. Mat. Sci.* **25**, 478-492 (2002).
- [87] H.J.F. Jansen ‘Electronic structure of cubic and tetragonal zirconia’ *Phys. Rev. B* **43**, 7267 (1991).
- [88] A. Christensen and E.A. Carter ‘First-principles study of the surfaces of zirconia’ *Phys. Rev. B* **58**, 8050 (1998).
- [89] G. Stapper, M. Bernasconi, N. Nicoloso, and M. Parrinello ‘Ab initio study of structural and electronic properties of yttria-stabilized cubic zirconia’ *Phys. Rev. B* **59**, 797 (1999).

- [90] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd ed. (Interscience Publishers, New York, 1963), Vols. 1 and 2.
- [91] D. Murnaghan ‘The Compressibility of Media under Extreme Pressures’ *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1944).
- [92] P. Liu and J. Skogsmo ‘Space-Group Determination and Structure Model for κ -Al₂O₃ by Convergent-Beam Electron Diffraction (CBED)’ *Acta Cryst. B* **47**, 425 (1991).
- [93] B. Holm, R. Ahuja, Y. Yourdshahyan, B. Johansson, and B.I. Lundqvist ‘Elastic and optical properties of κ - and α -Al₂O₃’ *Phys. Rev. B* **59**, 12777 (1999).
- [94] A.B. Belonoshko, R. Ahuja, and B. Johansson ‘Mechanism for the κ -Al₂O₃ to the α -Al₂O₃ transition and the stability of κ -Al₂O₃ under volume expansion’ *Phys. Rev. B* **61**, 3131 (2000).
- [95] Y. Yourdshahyan, U. Engberg, L. Bengtsson, B.I. Lundqvist, and B. Hammer ‘Theoretical investigation of the structure of κ -Al₂O₃’ *Phys. Rev. B* **55**, 8721 (1997).
- [96] Y. Yourdshahyan, C. Ruberto, L. Bengtsson, and B.I. Lundqvist ‘First-principles calculations on the atomic and electronic structure of κ -Al₂O₃’ *Phys. Rev. B* **56**, 8553 (1997).
- [97] C.S.G. Cousins ‘The corundum structure : internal strain tensors and cluster configurations under stress’ *J. Phys. C* **14**, 1585 (1981).
- [98] J.C. Boettger ‘High-precision, all-electron, full-potential calculation of the equation of state and elastic constants of corundum’ *Phys. Rev. B* **55**, 750 (1997).
- [99] J.Z. Sun, T. Stirner, and A. Matthews ‘Molecular dynamics simulation of the (0001) α -Al₂O₃ and α -Cr₂O₃ surfaces’ *Surf. Sci.* **601**, 1358 (2007).
- [100] J. Lewis, D. Schwarzenbach, and H.D. Flack ‘Electric field gradients and charge density in corundum, [alpha]-Al₂O₃’ *Acta Crystallogr. A* **38**, 733 (1982).
- [101] L. Smrcok, V. Langer, M. Halvarsson, and S. Rupp ‘A new rietveld refinement of κ -Al₂O₃’ *Zeitschrift für Kristallographie* **216**, 409 (2001).

- [102] F.C. Marton and R.E. Cohen ‘Prediction of a high-pressure phase transition in Al_2O_3 ’ *Am. Mineral.* **79**, 789 (1994).
- [103] H. d’Amour, D. Schiferl, W. Denner, H. Schulz, and W.B. Holzapfel ‘High-pressure single-crystal structure determinations for ruby up to 90 kbar using an automatic diffractometer’ *J. Appl. Phys.* **49**, 4411 (1978).
- [104] Y. Sato and S. Akimoto ‘Hydrostatic compression of four corundum-type compounds : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, V_2O_3 , Cr_2O_3 , and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ’ *J. Appl. Phys.* **50**, 5285 (1979).
- [105] J.D. McCullough and K.N. Trueblood ‘The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO_2)’ *Acta Cryst.* **12**, 507 (1959).
- [106] G. Teufer ‘The crystal structure of tetragonal ZrO_2 ’ *Acta Cryst.* **15**, 1187 (1962).
- [107] C.J. Howard, R.J. Hill, and B.E. Reichert ‘Structures of the ZrO_2 polymorphs at room temperature by high-resolution neutron powder diffraction’ *Acta Crystallogr. Sect. B : Struct. Sci.* **44**, 116 (1988).
- [108] R. Terki, G. Bertrand, H. Aourag, C. Coddet ‘Structural and electronic properties of zirconia phases : A FP-LAPW investigations’ *Mat. Sci. in Semiconductor Processing* **9**, 1006 (2006).
- [109] C. Filippi, D.J. Singh and C.J. Umrigar ‘All-electron local-density and generalized-gradient calculations of the structural properties of semiconductors’ *Phys. Rev. B* **50**, 14947 (1994).
- [110] J.M. Léger, P.E. Tomaszewski, A. Atouf, and A.S. Pereira ‘Pressure-induced structural phase transitions in zirconia under high pressure’ *Phys. Rev. B* **47**, 14075 (1993) and references therein.
- [111] M. Fukuhara and I. Yamauchi ‘Temperature dependence of the elastic moduli, dilational and shear internal frictions and acoustic wave velocity for alumina, (Y)TZP and β' -sialon ceramics’ *J. Mater. Sci.* **28**, 4681 (1993).

- [112] M. Fukuhara and A. Sampei ‘Low-temperature damping anomaly in an yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal’ *Phil. Mag. Lett.* **80**, 325 (2000).
- [113] P. Aldebert and J.P. Traverse ‘Structure and ionic mobility of zirconia at high temperature’ *J. Am. Ceram. Soc.* **68**, 34 (1985).
- [114] H.M. Kandil, J.D. Greiner, and J.F. Smith ‘Single-crystal elastic constants of yttria-stabilized zirconia in the range 20° to 700°C’ *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, 341 (1984).
- [115] R.P. Ingel and D. Lewis ‘Elastic anisotropy in zirconia single crystals’ *J. Am. Ceram. Soc.* **71**, 265 (1988).
- [116] P.J. Botha, J.C.H. Chiang, J.D. Comins, P.M. Mjwara, and P.E. Ngoepe ‘Behavior of elastic constants, refractive index, and lattice parameter of cubic zirconia at high temperatures’ *J. Appl. Phys.* **73**, 7268 (1993).
- [117] J. Guo, D.E. Ellis, and D.J. Lam ‘Electronic structure and energetics of sapphire (0001) and (10 $\bar{1}2$) surfaces’ *Phys. Rev. B* **45**, 13647 (1992).
- [118] T.J. Godin and J.P. LaFemina, ‘Atomic and electronic structure of the corundum (α -alumina) (0001) surface’ *Phys. Rev. B* **49**, 7691 (1994).
- [119] I. Batyrev, A. Alavi, and M.W. Finnis ‘Ab initio calculations on the Al₂O₃ (0001) surface’ *Faraday Discuss.* **114**, 33 (1999).
- [120] P.D. Tepesch and A.A. Quong ‘First-Principles Calculations of α -Alumina (0001) Surfaces Energies with and without Hydrogen’ *Phys. Stat. Sol. B* **217**, 377 (2000).
- [121] A. Marmier and M.W. Finnis ‘Dynamics and free energy of α -alumina (0001) surfaces : I. Semi-empirical model’ *J. Phys. : Condens. Matter* **14**, 7797 (2002).
- [122] J.Z. Sun, T. Stirner, and A. Matthews ‘Structure and surface energy of low-index surfaces of stoichiometric α -Al₂O₃ and α -Cr₂O₃’ *Surf. Coatings Technol.* **201**, 4205 (2006).
- [123] X.-G. Wang, A. Chaka, and M. Scheffler ‘Effect of the Environment on α -Al₂O₃ (0001) Surface Structures’ *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3650 (2000).

- [124] J.C. Boettger ‘Nonconvergence of surface energies obtained from thin-film calculations’ *Phys. Rev. B* **49**, 16798 (1994).
- [125] C. Pascual and P. Durán, ‘Subsolidus phase equilibria and ordering in the system $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.’ *J. Am. Ceram. Soc.* **66**, 22 (1983).
- [126] A. Banerjea and John R. Smith ‘Origins of the universal binding-energy relation’ *Phys. Rev. B* **37**, 6632 (1988).
- [127] John R. Smith, T. Hong and David J. Srolovitz ‘Metal-Ceramic Adhesion and the Harris Functional’ *Phys. Rev. Lett.* **72**, 4021 (1994).
- [128] E. Bukhman and N. Makri ‘Forward-Backward Semiclassical Dynamics with Information-Guided Noise Reduction for a Molecule in Solution’ *J. Phys. Chem. A* **111**, 11320-11327 (2007).
- [129] M. Mijajlovic and M.J. Biggs ‘Study of Conformational Switching in Poly-alanine at Solid Surfaces Using Molecular Simulation’ *J. Phys. Chem. C* **111**, 15839-15847 (2007).
- [130] S.R. Jensen, W.A. Brown, E. Heath and D.G. Cooper ‘Characterization of polychlorinated alkane mixtures - a Monte Carlo modeling approach’ *Biodegradation* **18**, 703-717 (2007).
- [131] R.E. Beckham and M.A. Bevan ‘Interfacial colloidal sedimentation equilibrium. I. Intensity based confocal microscopy’ *J. Chem. Phys.* **127**, 164708 (2007).
- [132] S. Wu, A. Nikolov and D. Wasan ‘Role of Collective Interactions in Self-Assembly of Charged Particles at Liquid Interfaces’ *Can. J. Chem. Eng.* **85**, 562-569 (2007).
- [133] F.Q. Potiguar and R. Dickman ‘Colloids in a periodic potential : Driven lattice gas in continuous space’ *Phys. Rev. E* **76**, 031103 (2007).
- [134] W.K. Hastings ‘Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications’ *Biometrika* **57**, 97 (1970).
- [135] G. Bruhat ‘Cours de physique générale - Thermodynamique’ *Masson & Cie*, 6 ed. (1968).

- [136] V.M. Shalaev *Optical properties of nanostructured media* Springer Topics in Applied Physics vol.82 (2002).
- [137] V.A. Shchukin and D. Bimberg ‘Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces’ *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1125 (1999).
- [138] A.A. Golovin, S.H. Davis and P.W. Voorhees ‘Self-organization of quantum dots in epitaxially strained solid films’ *Phys. Rev. E* **68**, 056203 (2003).
- [139] W.T. Tekalign and B.J. Spencer ‘Evolution equation for a thin epitaxial film on a deformable substrate’ *J. of Appl. Phys.* **96**, 5505 (2004).
- [140] B.J. Spencer, P.W. Voorhees, and S.H. Davis ‘Morphological Instability in Epitaxially Strained Dislocation-Free Solid Films’ *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3696 (1991).
- [141] B.J. Spencer ‘Asymptotic derivation of the glued-wetting-layer model and contact-angle condition for Stranski-Krastanow islands’ *Phys. Rev. B* **59**, 2011 (1999).
- [142] H.R. Eisenberg and D. Kandel ‘Origin and properties of the wetting layer and early evolution of epitaxially strained thin films’ *Phys. Rev. B* **66**, 155429 (2002).
- [143] Y.W. Zhang ‘Self-organization, shape transition, and stability of epitaxially strained islands’ *Phys. Rev. B.* **61**, 10388 (2000).
- [144] M.E. Glicksman ‘Energetics of polycrystals’ *J. of Mat. Sci.* **40**, 2149 and references within (2005).
- [145] B. Sun, Z. Suo and W. Yang ‘A finite element method for simulating interface motion .1. Migration of phase and grain boundaries’ *Acta Mater.* **45**, 1907 and references within (1997).
- [146] B. Sun and Z. Suo ‘A finite element method for simulating interface motion .2. Large shape change due to surface diffusion’ *Acta Mater.* **45**, 4953 and references within (1997).

- [147] N. Olivi-Tran, A. Boulle, A. Gaudon, and A. Dauter ‘Morphological instabilities of a thin film on a Penrose lattice : A Monte Carlo study’ *Phys. Lett. A* **351**, 426 (2006).
- [148] X. Zhou, N. Olivi-Tran, A. Gaudon, and A. Dauter ‘Morphological instabilities of thin films during thermal relaxation : A Monte Carlo study’ *J. of Alloys and Comp.* **434-435**, 555 (2007).
- [149] R. Guinebrière, A. Dauter, A. Lecomte, H. Vesteghem ‘Tetragonal zirconia powders from the zirconium n-propoxide-acetylacetonate-water-isopropanol system’ *J. Non. Cryst. Sol.* **147**, 542 (1992).
- [150] R. García, R. Pérez ‘Dynamic atomic force microscopy methods’ *Surf. Sci. Rep.* **47** 197 (2002).
- [151] C. Mary, P. Lenormand, R. Guinebrière, A. Lecomte, A. Dauter ‘Diffraction des rayons X sur couches minces polycristallines ou épitaxiées. Utilisation d’un montage en réflexion asymétrique équipé d’un détecteur courbe à localisation’ *J. Phys. IV* **10**, 377 (2000).
- [152] C. Mary, Thèse ‘Couches de zircone par voie sol-gel sur substrat de saphir : croissance granulaire et orientation cristalline.’, Limoges France (2001).
- [153] C. Mary, R. Guinebrière, G. Trolliard, B. Soulestin, P. Villechaise, A. Dauter ‘Epitaxial zirconia films on sapphire substrates’ *Thin Solid Films* **336**, 156 (1998).
- [154] B. Wang, Y. Peng, F. Zhao, W. Chen, S. Liu, C. Gao ‘Spontaneously ordered InAs self-assembled quantum dots grown on GaAs/InP substrate’ *J. of Cryst. Growth* **186**, 43 (1998).
- [155] Y.W. Zhang ‘Three dimensional simulations of island formation in a coherent strained epitaxial film’ *Thin Solid Films* **357**, 8 (1999).
- [156] B.J. Spencer, P.W. Voorhees and S.H. Davis ‘Morphological Instability in Epitaxially Strained Dislocation-Free Solid Films - Linear-Stability Theory’ *J. Appl. Phys.* **73**, 4955 (1993).

- [157] L.B. Freund and F. Jonsdottir ‘Instability of a Biaxially Stressed Thin-Film on a Substrate Due to Material Diffusion Over its Free-Surface’ *J. Mech. Phys. Solids* **41**, 1245 (1993).
- [158] D.J. Eaglesham and M. CERullo ‘Dislocation-Free Stranski-Krastanow Growth of Ge on Si(100)’ *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1943 (1990).
- [159] C.W. Snyder, B.G. Orr, D. Kessler and L.M. Sander ‘Effect of Strain on Surface-Morphology in Highly Strained InGaAs Films’ *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3032 (1991).
- [160] J. Tersoff and F.K. LeGoues ‘Competing Relaxation Mechanisms in Strained Layers’ *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3570 (1994).
- [161] J.Y. Yao, T.G. Anderson and G.L. Dunlop ‘The Interfacial Morphology of Strained Epitaxial $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}/\text{GaAs}$ ’ *J. Appl. Phys.* **69**, 2224 (1991).
- [162] A.J. Pidduck, D.J. Robbins, A.G. Cullis, W.Y. Leong and A.M. Pitt ‘Evolution of Surface-Morphology and Strain During Si/Ge Epitaxy’ *Thin Solid Films* **222**, 78 (1992).
- [163] D.E. Jesson, S.J. Pennycook, J.M. Baribeau and D.C. Houghton ‘Direct Imaging of Surface Cusp Evolution During Strained-Layer Epitaxy and Implications for Strain Relaxation’ *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1744 (1993).
- [164] M.P. Anderson, D.J. Srolovitz, G.S. Grest, P.S. Sahni ‘Computer-Simulation of Grain-Growth .1. Kinetics’ *Acta Metall.* **32**, 783 (1984).
- [165] D.J. Srolovitz ‘Grain-Growth Phenomena in Films - a Monte-Carlo Approach’ *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 2925 (1986).
- [166] D.J. Srolovitz, A. Mazor, B.G. Bukiet ‘Analytical and Numerical Modeling of Columnar Evolution in Thin-Films’ *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 2371 (1986).
- [167] R. Thouy, N. Olivi-Tran, R. Jullien ‘Fragmentation of two-dimensional mass fractals by surface-diffusion sintering’ *Phys. Rev. B* **56**, 5321 (1997).
- [168] M. de Ridder, R.G. van Welzenis, H.H. Brongersma, U. Kreissig ‘Oxygen exchange and diffusion in the near surface of pure and modified yttria-stabilised zirconia’ *Solid State Ionics* **158**, 67 (2003).

- [169] P. Pascal, 'Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome IX, Titane, Zirconium, Hafnium, Thorium' *Masson Eds., Paris* (1963).
- [170] L. Nurminen, A. Kuronen, and K. Kaski 'Kinetic Monte Carlo simulation of nucleation on patterned substrates' *Phys. Rev. B* **63**, 035407 (2000).
- [171] M. Kalke and D.V. Baxter 'A kinetic Monte Carlo simulation of chemical vapor deposition : non-monotonic variation of surface roughness with growth temperature' *Surf. Sci.* **477**, 95 (2001).
- [172] P. Liu, Y.W. Zhang, and C. Lu 'Coarsening kinetics of heteroepitaxial islands in nucleationless Stranski-Krastanov growth' *Phys. Rev. B* **68**, 035402 (2003).
- [173] T. Kawamura and T. Natori 'Extended solid-on-solid model for heteroepitaxial growth' *Surf. Sci.* **438**, 148 (1999).
- [174] G. Russo and P. Smereka 'Computation of strained epitaxial growth in three dimensions by kinetic Monte Carlo' *J. Comp. Phy.* **214**, 809 (2006).
- [175] S. Ruppri 'Advances in chemically vapour deposited wear resistant coatings' *J. of Phys. IV* **11**, 847 (2001).
- [176] K.T. Miller, F.F. Lange, D.B. Marshall 'The Instability of Polycrystalline Thin Films - Experiment and Theory' *J. Mat. Res.* **5**, 151 (1990).
- [177] Z. Adamczyk, M. Zembala, P. Warszyński and B. Jachimska 'Characterization of Polyelectrolyte Multilayers by the Streaming Potential Method' *Langmuir* **20**, 10517-10525 (2004).
- [178] P.H. Thiesen, H. Rosenfeld, P. Konidala, V.M. Garamus, L. He, A. Prange and B. Niemeyer 'Glycolipids from a colloid chemical point of view' *J. of Biotech.* **124**, 284-301 (2006).
- [179] R. Monaco, R. Rosal, M.A. Dolan, M.R. Pincus and P.W. Brandt-Rauf 'Conformational Effects of a Common Codon 399 Polymorphism on the BRCT1 Domain of the XRCC1 Protein' *Protein J.* **26**, 541-546 (2007).
- [180] A. Chatterji and J. Horbach 'Electrophoretic properties of highly charged colloids : A hybrid molecular dynamics/lattice Boltzmann simulation study' *J. of Ch. Phys.* **126**, 064907 (2007).

- [181] A.N. Rissanou, M. Yiannourakou, I.G. Economou and I.A. Bitsanis ‘Amorphous and crystalline states of ultrasoft colloids : a molecular dynamics study’ *Rheo. Acta* **46**, 755-764 (2007).
- [182] E. Sanz, C. Valeriani, D. Frenkel and M. Dijkstra ‘Evidence for Out-of-Equilibrium Crystal Nucleation in Suspensions of Oppositely Charged Colloids’ *Phys. Rev. Lett.* **99**, 055501 (2007).
- [183] M. Bose and M. Rhodes ‘Dynamics of an intruder in a shaken granular bed’ *Powder Tech.* **179**, 25-30 (2007).
- [184] R. Arévalo, D. Maza and L.A. Pugnaloni ‘Identification of arches in two-dimensional granular packings’ *Phys. Rev. E* **74**, 021303 (2006).
- [185] P.G. Rognon, J.-N. Roux, D. Wolf, M. Naaïm and F. Chevoir ‘Rheophysics of cohesive granular materials’ *Europhys. Lett.* **74** 644-650 (2006).
- [186] H.-C. Nataf et J. Sommeria ‘La physique et la Terre’ *BELIN-CNRS EDITIONS* (2002).
- [187] S.C. Glotzer, M.J. Solomon and N.A. Kotov ‘Self-Assembly : From Nanoscale to Microscale Colloids’ *AIChE Journal* **50** 2978 (2004).
- [188] L. Verlet ‘Computer ”Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules’ *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967); ‘Computer ”Experiments” on Classical Fluids. II. Equilibrium Correlation Functions’ *Phys. Rev.* **165**, 201 (1967).
- [189] M.P. Allen and D.J. Tildesley ‘Computer Simulation of Liquids’ *Clarendon, Oxford* (1987).
- [190] C.W. Gear ‘Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations’ *Prentice-Hall, Englewood Cliffs* (1971).
- [191] A.M. Ray, K. Hyungsoo, L. Jia ‘Dynamic Self-Assembly of Polymer Colloids To Form Linear Patterns’ *Langmuir* **21**, 4786 (2005).
- [192] L. Gunther, W. Peukert, G. Goerigk , N.Dingenouts ‘Microstructure formation in dip-coated particulate films’ *J. Col. and Int. Sci.* **294**, 309 (2006).

- [193] L.A. Yarin, J.B. Szczech, M.C. Megaridis, J.Zhang, R.D.Gamota ‘Lines of dense nanoparticle colloidal suspensions evaporating on a flat surface : Formation of non-uniform dried deposits’ *J. Col. and Int. Sci.* **294**, 343 (2006).
- [194] T.P. Bigioni, X.M. Lin, T.T. Nguyen, E.I. Corwin, T.A. Witten, H.M. Jaeger ‘Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers’ *Nat. Mat.* **5**, 265 (2006).
- [195] G.Kumaraswamy, A.M. Dibaj and F. Caruso ‘Photonic Materials from Self-Assembly of ‘Tolerant’ Core-Shell Coated Colloids’ *Langmuir* **18**, 4150 (2002).
- [196] H. Fudouzi ‘Fabricating high-quality opal films with uniform structure over a large area’ *J. Col. and Int. Sci.* **275**, 277 (2004).
- [197] M.A. Brozell, A.M. Muha and N.A. Parikh ‘Formation of Spatially Patterned Colloidal Photonic Crystals through the Control of Capillary Forces and Template Recognition’ *Langmuir* **21**, 11588 (2005).
- [198] R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten ‘Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops’ *Nature* **389**, 827 (1997).
- [199] Y.O. Popov ‘Evaporative deposition patterns : Spatial dimensions of the deposit’ *Phys. Rev. E* **71**, 036313 (2005).
- [200] N.V. Paunov ‘On the Analogy between Lateral Capillary Interactions and Electrostatic Interactions in Colloid Systems’ *Langmuir* **14**, 5088 (1998).
- [201] A.P. Kralchevsky, K. Nagayama ‘Capillary interactions between particles bound to interfaces, liquid films and biomembranes’ *Adv. in Col. and Int. Sci.* **85**, 145 (2000).
- [202] A.P. Kralchevsky, D.N. Denkov ‘Capillary forces and structuring in layers of colloid particles’ *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **6**, 383 (2001).
- [203] K. Nagayama ‘Two-dimensional self-assembly of colloids in thin liquid films’ *Col. and Surf. A* **109**, 363 (1996).

- [204] J. Aizenberg, P.V. Braun, P. Wiltzius ‘Patterned Colloidal Deposition Controlled by Electrostatic and Capillary Forces’ *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2997 (2000).
- [205] C. Huwiler, M. Halter, K. Rezwan, D. Falconnet, M. Textor, J. Vörös ‘Self-assembly of functionalized spherical nanoparticles on chemically patterned microstructures’ *Nanotechnology* **16**, 3045 (2005).
- [206] A. Thill, O. Spalla ‘Aggregation due to capillary forces during drying of particle submonolayers’ *Col. and Surf. A* **217**, 143 (2003).
- [207] S. Ecke and H.-J. Butt ‘Friction between Individual Microcontacts’ *J. Col. and Int. Sci.* **244**, 432 (2001).
- [208] M. Hu, S. Chujo, H. Nishikawa, Y. Yamaguchi and T. Okubo ‘Spontaneous formation of large-area monolayers of well-ordered nanoparticles via a wet-coating process’ *J. Nano. R.* **6**, 479 (2004).
- [209] Y. Reyes, Y. Duda ‘Modeling of Drying in Films of Colloidal Particles’ *Langmuir* **21**, 7057 (2005).
- [210] F. Járαι-Szabó, S. Astilean, Z. Deda ‘Understanding self-assembled nanosphere patterns’ *Chem. Phys. Lett.* **408**, 241 (2005).
- [211] J.F. Brady ‘Brownian motion, hydrodynamics, and the osmotic pressure’ *J. Chem. Phys.* **98**, 3335 (1993).
- [212] R.C. Ball, J.R. Melrose ‘Lubrication breakdown in hydrodynamic simulations of concentrated colloids’ *Adv. Colloid Interface Sci.* **59**, 19 (1995).
- [213] D. Pnueli, C. Gutfinger ‘Fluid mechanics’ *Cambridge Univ. Press, Cambridge* (1997).
- [214] C. Aslangul, Cours ‘Physique statistique des fluides classiques’ et références internes, www.edu.upmc.fr/physique/aslangul_phys_liq/DEA_LiqCours.pdf Université Pierre & Marie Curie France (2005/2006).
- [215] J. Li, W. Beres ‘Scratch test for coating/substrate systems - A literature review’ *Canadian Metallurgical Quarterly* **46**, 155 (2007).

Résumé :

Dans une première partie nous considérons le système $\{\text{YSZ}||(\text{0001})_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}\}$ ($\{\text{couche}||\text{substrat}\}$) obtenu par voie sol-gel pour lequel des traitements thermiques induisent la formation d'îlots YSZ épitaxiés plats (interfaces (1) et (2); substrat plan) ou bombés (interface (3); substrat rugueux). Nous proposons un modèle physique à l'échelle atomique et une approche de simulation *ab initio* pour calculer l'énergie et comparer la stabilité de chaque interface observée expérimentalement.

La deuxième partie introduit un modèle physique à l'échelle nanométrique couplé à un algorithme Monte-Carlo classique pour simuler la mise en îlots, au cours d'un traitement thermique, de films minces synthétisés par voie sol-gel. Cette partie complète l'étude précédente en justifiant la plus grande stabilité de l'interface (3) vis à vis des interfaces (1) et (2) sur un substrat rugueux. Nous proposons ensuite une démarche de simulation analogue et un modèle décrivant les processus de formation d'îlots pour des couches synthétisées par des procédés de type PVD-CVD illustrés par le système $\{\text{Ge}||\text{Si}\}$.

Finalement, un modèle physique et un algorithme de dynamique moléculaire classique sont associés pour simuler l'auto-organisation de particules de diamant micrométriques immergées dans un film liquide horizontal en évaporation sur un substrat. Les particules sont soumises à des forces capillaires attractives et des forces de friction avec le substrat qui est plan ou rayé. L'expérience démontre une agglomération préférentielle des particules sur les zones de forte rugosité d'un substrat rayé; le modèle démontre l'importance des frottements dans l'interprétation de ce phénomène.

Mots-clés : physique de la matière condensée, auto-organisation, simulation numérique, îlots nanométriques, particules micrométriques

Abstract :

In a first part, we focus on the $\{\text{YSZ}||(\text{0001})_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}\}$ ($\{\text{layer}||\text{substrate}\}$) system synthesized via sol-gel route for which thermal treatments induce the formation of top-flat epitaxial nanometric YSZ islands (interfaces (1) and (2); flat substrate) or rounded (interface (3); rough substrate). We propose a physical model at the atomic scale and *ab initio* computations in order to quantify and compare their corresponding interface energies.

The second part introduces a physical model at the nanometric scale and a classical Monte-Carlo algorithm to describe the islanding process, during thermal treatment, of thin solid films synthesized by sol-gel process. This part highlight the previous study because we demonstrate the higher stability of interface (3) with regard to interfaces (1) and (2) on a rough substrate. Then we describe, through an analogous strategy, the formation of islands for thin solid films synthesized by PVD-CVD processes illustrated by the $\{\text{Ge}||\text{Si}\}$ system.

Finally, a physical model and a classical molecular dynamic algorithm are introduced to simulate the self-organisation process of micrometric diamond particles embedded in a liquid film dried horizontally on an substrate. The particles are submitted to lateral attractive capillary forces and friction forces with a substrate either flat or indented. Experiments demonstrate a much more efficient aggregation on the rough parts of an indented substrate. The model demonstrates how critical are the friction forces in the interpretation of this phenomena.

Keywords : condensed matter physics, self-organization, numerical simulation, nanometric islands, micrometric particles