



HAL
open science

Étude théorique du mouillage de nano-cristaux solides sur des substrats nano-patternés

Maxime Ignacio

► **To cite this version:**

Maxime Ignacio. Étude théorique du mouillage de nano-cristaux solides sur des substrats nano-patternés. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2014. Français. NNT : 2014LYO10231 . tel-01127957

HAL Id: tel-01127957

<https://theses.hal.science/tel-01127957v1>

Submitted on 9 Mar 2015

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.

L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

THÈSE

Préparée à L'Institut Lumière Matière

en vue de l'obtention du

DIPLÔME DE DOCTORAT

Spécialité : **Physique**

Présentée et soutenue publiquement le 7 Novembre 2014

Maxime IGNACIO

Etude Théorique du Mouillage de Nano-Cristaux Solides sur des Substrats Nano-Patternés

sous la direction de Olivier Pierre-Louis

Devant le jury composé de:

Mr Pierre Müller	Président du jury
Mr Nicolas Combe	Rapporteur
Mr Jean Noël Aqua	Rapporteur
Mme Catherine Barentin	Examineur
Mr Yukio Saito	Examineur
Mr Olivier Pierre-Louis	Directeur de thèse

Remerciements

J'aimerais remercier chaleureusement :

- mon directeur de thèse, Olivier Pierre-Louis, qui m'a encadré d'une manière remarquable et qui, outre les interminables corrections sur l'esthétique des figures, a su me faire adorer mes trois années de doctorat. Un grand merci pour sa patience et la qualité de la formation qu'il m'a offerte.
- ma petite amie et correctrice d'orthographe personnelle, Aude Berthier, avec qui je partage ma vie depuis cinq ans.
- mes collègues thésards Thomas Le Goff (Loulou), Julien Lombard (Don Julio) et Céline Ortega (surnom non divulgable dans le cadre des remerciements de thèse) pour les nombreuses et toujours inattendues soirées au Croco en compagnie de Roland après le boulot.
- Yukio Saito et Peter Smereka pour leur collaboration et leur aide.
- l'aussi prétentieux que talentueux mathématicien et ami, Xavier Lamy, pour les nombreuses fois où il m'a débloqué des problèmes de maths.
- mes voisins Will et Angie pour leur précieuse aide concernant la réalisation des schémas.
- le service info (Fabio Rampoldi et Ruben Mascart) ainsi que le service administratif (Christelle Macheboeuf, Delphine Kervella et Sylvie Flores) pour leur disponibilité et leur professionnalisme.
- Emmanuel Benichou, Corinne Augier, Tristan Albaret et Anne Tanguy pour la confiance qu'ils m'ont apportée durant mes enseignements.
- mes parents et mon frère qui bien que n'ayant jamais rien compris à ce que je faisais m'ont toujours soutenu, parfois non sans mal, dans mes choix.

Table des matières

I	Introduction	1
II	Etat de l'art	5
II.1	L'hétéroépitaxie	6
II.2	L'auto-organisation	9
II.2.1	L'auto-organisation sur des substrats plans	9
II.2.2	L'auto-organisation sur des substrats patternés	10
II.3	Mouillage liquide sur un substrat micro patterné	14
II.4	Mouillage solide	18
II.4.1	Limite de l'analogie entre le mouillage liquide et solide	18
II.4.2	Température de transition rugueuse	19
II.4.3	Energie de surface d'un solide cristallin	20
II.4.4	Forme d'équilibre d'un cristal	21
II.4.5	Dynamique de relaxation à la surface d'un nanocristal	23
II.4.5.1	Mécanismes de transport de masse	23
II.4.5.2	Dynamique limitée par la diffusion des adatoms	23
II.4.5.3	Dynamique limitée par la nucléation d'îlots bidimensionnels	25
II.5	Méthode de simulation Monte Carlo	26
II.6	Quelle méthode de simulation choisir pour étudier le mouillage solide?	26
II.6.1	Monte Carlo d'équilibre : algorithme de Metropolis	27
II.6.2	Simulation Monte Carlo cinétique : algorithme BKL	29
III	Mouillage d'un îlot solide sur un substrat de nanopiliers contrôlé par les énergies de surface et d'interface	33
III.1	Introduction	34
III.2	Modèle atome sur réseau 3D	34
III.3	Etude statique de la stabilité d'un îlot sur un substrat composé de nanopiliers	37
III.3.1	Stabilité de l'état CB	37
III.3.2	Stabilité de l'état W	39
III.4	Dynamique d'imbibition : transition $W \rightarrow I$	41
III.4.1	Dynamique limitée par la nucléation : grande distance entre les piliers	43
III.4.2	Dynamique limitée par la diffusion : faible distance entre les piliers	44
III.5	Collapse de l'effet Lotus : transition $CB \rightarrow W$	45
III.5.1	1 ^{ère} phase : Modèle analytique de l'empalement irréversible	47
III.5.2	1 ^{ère} phase : Résultats KMC à $\zeta = 0.2$ et $k_B T/J_1 = 0.5$	48
III.5.3	2 nd phase : Modèle analytique du mouvement Brownien	49
III.5.4	2 nd phase : Résultats KMC à $\zeta = 0.2$ et $k_B T/J_1 = 0.5$	53

III.5.5	Coefficient de diffusion d'îlot D_i limité par la diffusion	56
III.5.6	Oscillations de D_i et régime limité par la nucléation	57
III.5.7	Coefficient cinétique K_i	61
III.5.8	Temps caractéristique de la transition $CB \rightarrow W$	62
III.6	Conclusion	63
IV	Effet des contraintes élastiques sur le mouillage d'un îlot solide sur un substrat de nanopiliers	65
IV.1	Introduction	66
IV.2	Modèle atomes sur réseau 3D en présence d'élasticité	66
IV.2.1	Modèle	66
IV.2.2	Algorithme hybride combinant "n-fold" et réjection	67
IV.2.3	Calcul de l'énergie élastique W	68
IV.3	Etude statique de la stabilité de l'état CB d'un îlot sur un pilier sans élasticité	69
IV.4	Etude statique de la stabilité de l'état CB d'un îlot sur un pilier avec élasticité	71
IV.4.1	Configuration d'équilibre de l'état CB avec élasticité	71
IV.4.2	Limite de stabilité de l'état CB avec élasticité	72
IV.4.3	Evolution de l'énergie du système durant le collapse de l'état CB	74
IV.5	Résultat KMC à $\zeta = 0$, $k_B T/J_1 = 0.5$ et $\epsilon = 7\%$	76
IV.5.1	Généralisation pour $n_p \geq 2$	76
IV.6	Limite plastique : formation de cracks	80
IV.7	Conclusion	80
V	Contrôle du mouillage d'un îlot solide sur un substrat de nanotranchées avec une force d'électromigration	83
V.1	Introduction	84
V.2	Modèle gaz sur réseau 3D avec une force d'électromigration en l'absence d'élasticité	85
V.3	Etude statique de la stabilité d'un îlot sur un substrat composé de nanotranchées sans force d'électromigration	86
V.4	Etude statique de la stabilité d'un îlot sur un substrat composé de nanotranchées en présence d'une force d'électromigration	88
V.4.1	Transition de l'état CB vers l'état W	88
V.4.2	Transition de l'état W vers l'état CB	90
V.4.3	Transition de l'état W vers l'état CF	91
V.4.4	Statique : résultat KMC à $\zeta = 0.2$ et $k_B T/J_1 = 0.5$	92
V.5	Dynamique des transitions	92
V.5.1	Ordre de grandeur	92
V.5.2	Calcul analytique du temps de la transition $CB \rightarrow W$	94
V.5.3	Dynamique : résultat KMC à $\zeta = 0.2$ et $k_B T/J_1 = 0.5$	96
V.5.4	Comparaison de la théorie avec les limites expérimentales	97
V.6	Conclusion	98
VI	Conclusion et perspectives	101
VII	Annexes	105
VII.1	Annexe A : calcul analytique de la forme d'équilibre d'un cristal sur un substrat plan	106
VII.2	Annexe B : simulations numériques atomistiques : DFT et MD	109
VII.3	Annexe C : énergie libre d'une marche	111
VII.4	Annexe D : effet de l'implémentation du temps avec une variable aléatoire	112

VII.5 Annexe E : dénombrement des classes d'évènements	116
VII.6 Annexe F : formalisme de l'équation maîtresse généralisée	118
VII.7 Annexe G : erreur statistique "versus" correction K_i sur le déplacement carré moyen	120
VII.8 Annexe H : rapport d'aspect de l'état CB en présence d'élasticité	121
VII.9 Annexe I : erreur sur l'énergie libre durant le collapse à largeur fixée	122
VII.10 Annexe J : théorie de l'élasticité	123
VII.10.1 Théorie linéaire de l'élasticité	123
VII.10.2 Symétrie cubique	124
VII.10.3 Du macroscopique au microscopique	124
VII.10.4 Elasticité isotrope	126
VII.11 Annexe K : morphologie d'un cristal durant la phase de diffusion sur 1 pilier	126
VII.12 Annexe L : calcul analytique de l'évolution de l'énergie élastique durant le collapse	127
VII.12.1 Cas $h^* \ll \ell_p$: début du collapse	127
VII.12.2 Cas $h^* \gg \ell_p$: collapse partiel	129

I

Introduction

Depuis l'émergence des nanotechnologies, et notamment dans le domaine de la microélectronique et de l'optoélectronique, le contrôle de la morphologie, de la taille, de l'organisation et de la qualité des composants cristallins représentent un enjeu majeur. Dans ce contexte, un large nombre de travaux ont été réalisés tant d'un point de vue expérimental que fondamental. Parmi les différents travaux existant, il a été proposé au début des années 1990 d'utiliser des substrats nanopatternés, c'est-à-dire des substrats possédant une structure tridimensionnelle à l'échelle du nanomètre, pour la croissance des cristaux. Cette technique, utilisant le couplage entre le substrat nanopatterné et le cristal, connaît un net intérêt depuis le début du 21^{ème} siècle. En effet, il a été montré qu'il était possible de faire croître des cristaux à la surface des substrats nanopatternés (piliers, tranchées, pores...), laissant ainsi une zone de vide entre le cristal et le fond du substrat, pour contrôler l'organisation des cristaux ou encore diminuer la densité des dislocations dues aux contraintes élastiques d'interfaces. Lorsque les conditions de croissance permettent de réaliser de tels systèmes, l'état du cristal ressemble singulièrement aux états Cassie Baxter (aussi appelé effet Lotus) observés pour une goutte liquide sur un substrat rugueux ou micropatterné. Il est bien connu qu'une goutte liquide sur un substrat patterné peut transiter vers différents états de mouillage. En effet, en fonction de la géométrie du substrat et des énergies libres de surface et d'interface, l'état Cassie Baxter (CB) peut devenir instable et transiter vers un état dit de Wenzel (W) où l'espace occupé par la phase vapeur entre la goutte et le substrat est rempli par la phase liquide. De même, cet état de Wenzel peut lui-même transiter vers un état dit d'imbibition (I), c'est-à-dire un état où la phase liquide s'étale complètement sur le substrat. Cependant, si ces transitions sont largement discutées dans la littérature pour les liquides il existe à ce jour un faible nombre de travaux théoriques concernant le mouillage des solides sur des substrats patternés. Ainsi, suivant l'analogie avec le mouillage liquide, cette thèse a pour but d'étudier en combinant une approche analytique à des simulations Monte Carlo cinétiques (KMC), les propriétés morphologiques, statiques et dynamiques des nanocristaux solides sur des substrats nanopatternés.

Dans le premier chapitre, nous ferons un rappel non exhaustif des différentes techniques et expériences permettant de produire des hétérostructures cristallines organisées. Une attention particulière sera apportée à la croissance par hétéroépitaxie de cristaux sur des substrats patternés. En effet, nous montrerons que cette technique permet d'obtenir des cristaux parfaitement organisés spatialement, contrôlés en taille et avec une faible densité de déformations plastiques. Ensuite, nous présenterons les notions et les concepts du mouillage d'une goutte liquide sur un substrat patterné afin de pouvoir introduire le

mouillage solide par analogie avec le mouillage liquide. Dans le cas des cristaux, nous verrons que les contraintes élastiques, l'anisotropie des énergies de surface, et les mécanismes de transport de masse sont les trois ingrédients qui diffèrent fondamentalement du mouillage liquide. Nous présenterons les modèles décrivant la forme d'équilibre et la dynamique de relaxation des cristaux. Pour finir, nous décrirons le formalisme des simulations KMC et nous expliquerons en quoi elles sont particulièrement appropriées pour étudier la croissance et l'évolution morphologique des cristaux.

Dans le second chapitre, nous commencerons par présenter le modèle d'atomes sur réseau que nous avons utilisé pour étudier la limite de stabilité et la dynamique de collapse d'un cristal en état CB déposé sur un réseau de piliers. En l'absence d'élasticité, nous décrirons, selon la hauteur des piliers et les conditions de mouillage, les différents scénarii pouvant être observés durant le collapse. Le but de ce chapitre est d'identifier les processus limitant la dynamique pour accéder aux échelles de temps caractéristiques des transitions. Nous montrerons par exemple, dans le cas de piliers plus hauts que la taille typique de l'îlot, que la dynamique peut être limitée soit par la diffusion des atomes en surface soit par la nucléation bidimensionnelle. Toujours dans ce cas de figure, nous montrerons l'existence d'un régime non trivial faisant apparaître des oscillations du coefficient de diffusion de l'îlot lorsque le nombre d'atomes qui le composent varie.

Le troisième chapitre prend en compte les contraintes élastiques qui apparaissent lorsque le substrat possède un paramètre de maille différent de celui du cristal. Nous montrerons comment nous avons implémenté ces contraintes élastiques dans la structure du code KMC présenté dans le second chapitre. En considérant, un îlot en état CB déposé sur un pilier unique, nous montrerons que d'une manière générale, la présence de contraintes élastiques a pour effet de modifier la stabilité des états CB et donne lieu à de nouveaux comportements. Par exemple, nous verrons que l'élasticité introduit une brisure de symétrie de l'état CB. Puis, nous montrerons l'existence d'un nouvel état CB partiellement empalé sur le pilier résultant de la compétition entre l'énergie libre de surface/interface et de l'énergie élastique durant le collapse. Finalement, nous discuterons la possibilité d'observer des cracks à l'interface pouvant être interprétés comme la limite du régime élastique ou comme des précurseurs aux déformations plastiques.

Pour finir, le quatrième chapitre aborde la question du contrôle des transitions de mouillage d'un îlot sur un réseau de tranchées en utilisant un flux d'électrons. Nous montrerons que ce flux d'électrons peut générer une force d'électromigration agissant sur les atomes à la surface du cristal et produire un flux de masse pouvant s'opposer à celui dicté par les gradients de potentiel chimique. Sous l'action de cette force, nous verrons qu'il est possible de modifier les seuils de stabilité des états de mouillage et ainsi contrôler réversiblement les transitions. Finalement, nous montrerons qu'il existe une gamme de paramètres physiques, atteignables expérimentalement, dans laquelle il est possible de pouvoir contrôler ces transitions de mouillage sans altérer la qualité des cristaux.

Les travaux présentés dans cette thèse ont donné lieu à quatre publications :

- M. Ignacio and O. Pierre-Louis. Impalement dynamics and brownian motion of solid islands on nanopillars. *Phys. Rev. B*, 86, 235410, 2012.
- Y. Saito, M. Ignacio and O. Pierre-Louis. Solid-state wetting on nano-patterned substrates, *Comptes Rendus de Physique*, 14, 553, 2013.
- M. Ignacio, Y. Saito, P. Smereka and O. Pierre-Louis. Wetting of elastic solids on nano-pillars. *Phys. Rev. Lett.*, 112, 146102, 2014.
- M. Ignacio and O. Pierre-Louis. Controlling the wetting transitions of nanoparticles

on nanopatterned substrates using an electron beam, preprint, 2014.

Chapitre II

Etat de l'art

Sommaire

II.1 L'hétéroépitaxie	6
II.2 L'auto-organisation	9
II.2.1 L'auto-organisation sur des substrats plans	9
II.2.2 L'auto-organisation sur des substrats patternés	10
II.3 Mouillage liquide sur un substrat micro patterné	14
II.4 Mouillage solide	18
II.4.1 Limite de l'analogie entre le mouillage liquide et solide	18
II.4.2 Température de transition rugueuse	19
II.4.3 Energie de surface d'un solide cristallin	20
II.4.4 Forme d'équilibre d'un cristal	21
II.4.5 Dynamique de relaxation à la surface d'un nanocristal	23
II.5 Méthode de simulation Monte Carlo	26
II.6 Quelle méthode de simulation choisir pour étudier le mouillage solide?	26
II.6.1 Monte Carlo d'équilibre : algorithme de Metropolis	27
II.6.2 Simulation Monte Carlo cinétique : algorithme BKL	29

La course à la miniaturisation dans les domaines de la micro électronique et de l'opto-électronique requiert la production de cristaux de taille nanométrique de haute qualité cristalline. Certaines propriétés optiques ou électroniques demandent de plus une organisation spatiale et un contrôle de la distribution en taille des cristaux. Dans ce contexte, nous commencerons par présenter les différentes techniques permettant de faire croître des cristaux sur un substrat. Une attention particulière sera apportée aux techniques d'hétéroépitaxie en raison de leur large intérêt comme système modèle bien contrôlé, siège de comportements hors équilibre tels que la morphogénèse, et donc propice à la recherche fondamentale. Nous montrerons qu'une des techniques prometteuses permettant d'obtenir des cristaux de taille nanométrique parfaitement ordonnés et avec une faible densité de dislocations consiste à faire croître les cristaux à la surface de substrats nano patternés. Ces états sont bien connus pour les liquides c'est pourquoi nous ferons un bref rappel sur le mouillage des liquides sur des substrats micro-patternés, ce qui nous permettra d'introduire la notion de mouillage et les différents états pouvant exister sur de tels substrats. Puis, nous verrons qu'un certain nombre d'analogies peuvent être faites entre le mouillage des liquides et des solides. Nous présenterons les concepts de bases donnant la forme d'équilibre d'un cristal sur un substrat et les différents processus dynamiques gouvernant la relaxation morphologique. Finalement, nous décrirons le formalisme des simulations Monte Carlo cinétique que nous avons utilisé durant cette thèse pour étudier la dynamique de mouillage d'un cristal solide sur un substrat composé d'un réseau de piliers. Dans un souci de clarté, ce premier chapitre contiendra très peu de calculs analytiques, le lecteur trouvera les détails des calculs dans les annexes. De même, nous essayerons systématiquement de présenter les résultats expérimentaux afin de relier la théorie à l'expérience.

II.1 L'hétéroépitaxie

L'une des techniques les plus utilisées pour obtenir des cristaux à l'échelle nanométrique est l'épitaxie, terme introduit par Royer en 1928, composé du préfixe grec "épi" signifiant "sur" et du suffixe "taxis" signifiant "ordre". Durant l'épitaxie, la croissance des cristaux se produit en surface. Le chemin de croissance du bas vers le haut ou encore d'un germe cristallin vers un cristal fait de l'épitaxie une technique dite "bottom-up". Quand l'élément à épitaxier, appelé absorbat, et le substrat sont de la même espèce chimique nous parlons d'homoépitaxie. Inversement lorsque qu'ils sont de nature différente on parle d'hétéroépitaxie, voir Fig. II.1.

Il existe essentiellement trois méthodes d'épitaxie :

- L'épitaxie en phase liquide (plus connue sous l'acronyme anglophone LPE pour Liquid Phase Epitaxy) utilise le principe de Czochralski, la cristallisation se produit sur le substrat à partir d'une phase liquide sursaturée en l'élément à épitaxier.
- L'épitaxie en phase vapeur (plus connue sous l'acronyme anglophone CVD pour Chemical Vapor Deposition). Les éléments à épitaxier sont produits sous forme de molécules d'organométalliques (MOCVD), d'hydrures (HCVD) ou de chlorures (CCVD). Ces éléments appelés précurseurs migrent vers le substrat cristallin (chauffé autour de 800 degré Celsius) emporté par un gaz vecteur (azote ou dihydrogène). Au contact du substrat, les précurseurs se scindent permettant à l'élément à épitaxier de se déposer sur le substrat et aux résidus d'être évacués par le flux du gaz vecteur. Cette méthode permet d'obtenir des vitesses de croissance de quelques monocouches par seconde et ne nécessite pas d'ultra-vide. Pour l'épitaxie en phase vapeur et en phase liquide, il faut qu'expérimentalement la phase de l'élément à déposer sur le substrat soit sursaturée de telle sorte que la condensation sur le substrat soit plus rapide que la désorption.

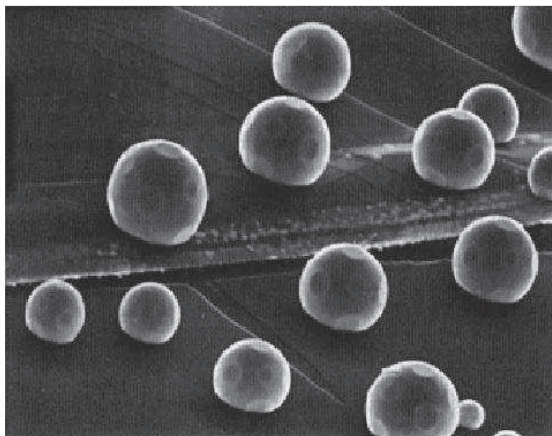


FIGURE II.1 – Exemple d'hétéroépitaxie de cristaux de Au sur du graphite, image issue des travaux de Métois.

- L'épitaxie par jet moléculaire (plus connue sous l'acronyme anglophone MBE pour Molecular Beam Epitaxy) sous ultra vide. L'élément à épitaxier est évaporé à partir d'une source solide chauffée, le faisceau d'atomes ou de molécules évaporés est directement dirigé vers le substrat permettant la croissance de l'absorbat. La vitesse de croissance de cette méthode est de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-1} monocouches par seconde ce qui implique que la croissance peut être contrôlée et caractérisée in situ en temps réel.

Un grand nombre de systèmes peuvent être produits par MBE et CVD, parmi les plus connus et utilisés dans l'industrie notons les alliages semi-conducteurs silicium et germanium faisant partie de la famille des "IV-IV" et les alliages de la famille "III-V" tels que InAsGa et AlGaIn.

Lors de la croissance par hétéroépitaxie, en raison des contraintes élastiques dûes au désaccord de maille $\epsilon = (a_s - a)/a_s$, avec a_s le paramètre de maille du substrat et a celui du cristal, des défauts topologiques peuvent apparaître sous forme de dislocations. On parlera dans ce cas d'hétéroépitaxie incohérente et inversement d'hétéroépitaxie cohérente lorsque le champ de déformation est continu à l'interface (*i.e.* sans dislocation). D'une manière générale, les dislocations altèrent la qualité et les propriétés physiques du cristal, c'est pourquoi il est nécessaire de trouver des méthodes permettant de réduire le nombre de dislocations. Il existe plusieurs techniques expérimentales permettant de diminuer les contraintes élastiques à l'interface. Il est notamment possible d'utiliser des couches tampons entre le substrat et l'élément à épitaxier. Cette technique est bien connue pour obtenir des films de GaN sur un substrat plan de saphire en utilisant une couche tampon de AlN [1, 2, 62] ou encore de GaN [101]. Il est aussi possible, lorsque les tensions de surface le permettent, d'utiliser des méthodes multicouches qui consistent à faire croître successivement une couche de substrat sur une couche d'absorbat. Ces méthodes multicouches sont largement utilisées dans l'industrie car elles sont faciles à mettre en oeuvre. Nous avons jusqu'à maintenant décrit les méthodes d'épitaxie et plus particulièrement d'hétéroépitaxie sur des substrats plans. Le lecteur trouvera plus de détails sur la croissance par épitaxie en consultant les références [94, 95, 114]. Il existe cependant d'autres techniques permettant d'obtenir des hétérostructures cristallines organisées comme nous le développerons longuement dans la suite.

La croissance cristalline est un processus hors équilibre et dépend fortement des processus cinétiques. Cependant, lorsque l'on peut définir des variables d'états localement

proches de l'équilibre il est possible de décrire la croissance cristalline en utilisant les principes et les grandeurs thermodynamiques. C'est par exemple le cas en présence d'une diffusion de surface (ou évaporation/condensation) importante, ce qui permet à la surface de relaxer localement vers une configuration proche de l'équilibre.

Dans ce cas, les modes de croissance par hétéroépitaxie cohérente sur un substrat plan minimisent la somme des énergies de surface γ_{av} , γ_{sv} et γ_{as} , respectivement les énergies de surfaces absorbat/vide, substrat/vide et d'interface absorbat/substrat et d'autre part des contraintes élastiques à l'interface dûes au désaccord du paramètre de maille ϵ . On peut identifier trois modes de croissance, voir Fig. II.2, dépendant de la quantité $\gamma_{sv} - \gamma_{as} + \gamma_{av}$ [154]. Cette quantité indique si les conditions sont favorables pour que l'absorbat s'étale sur le substrat ou au contraire si l'interface tend à être minimisée.

- Si $\gamma_{sv} > \gamma_{as} + \gamma_{av}$ et ϵ proche de zéro, on obtient une croissance 2D couche par couche appelée mode de croissance Franck-van der Merwe [47, 48], on parlera de mouillage total. On retrouve ce mode de croissance en homoépitaxie pour certains semi-conducteurs en accord de maille tel que GaAlAs sur GaAs ou encore pour des systèmes comme le Xénon sur Graphite et le Krypton sur Graphite [146].
- Si $\gamma_{sv} < \gamma_{as} + \gamma_{av}$, on obtient une croissance d'îlot 3D appelée mode de croissance Volmer-Weber [156], on parlera de mouillage partiel. Ce mode de croissance est amplifié lorsque que ϵ augmente. C'est le cas de la croissance de Pb et Au sur du Graphite.
- Si $\gamma_{sv} > \gamma_{as} + \gamma_{av}$ et ϵ de l'ordre de quelques %, il y a une compétition entre les énergies de surface favorisant une croissance couche par couche et l'énergie élastique emmagasinée dans le système et privilégiant une croissance d'îlot 3D afin de relaxer les contraintes. Dans ce cas, on obtient une croissance qui débute couche par couche jusqu'à une épaisseur critique du film h_c suivie d'une croissance d'îlot 3D à la surface de ce film. On parlera de mode de croissance Stranski-Krastanov [140], c'est notamment le cas de la croissance Ge sur Si(100) [38] ou encore Ag sur Au(111) [28].

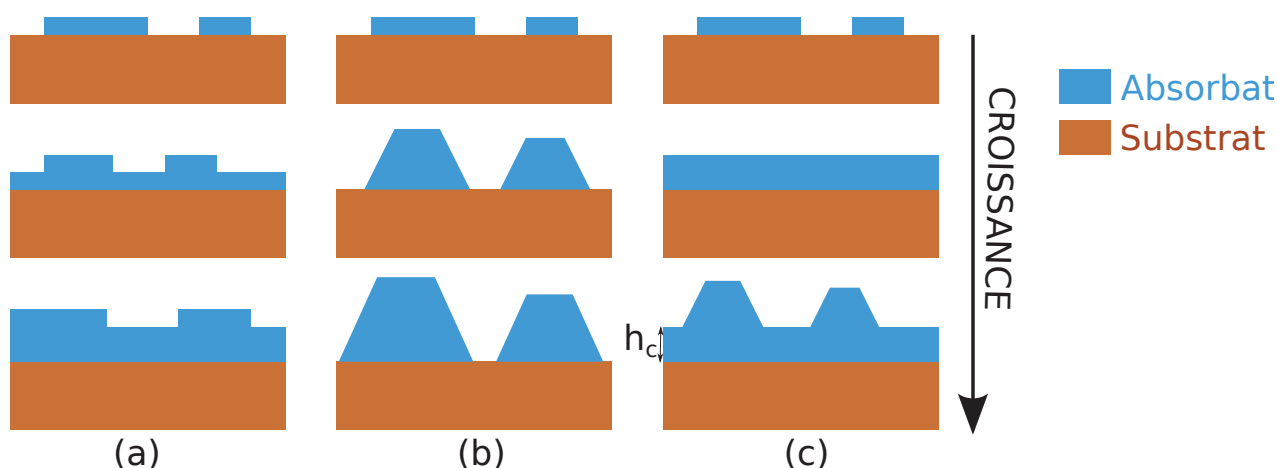


FIGURE II.2 – Schéma des trois modes de croissance : (a) croissance Franck-van der Merve, (b) croissance Volmer-Weber et (c) croissance Stranski-Krastanov.

Jusqu'à présent, nous avons décrit l'hétéroépitaxie sur des substrats plans, dans la partie suivante nous allons présenter les différentes techniques permettant d'auto-organiser le croissance des cristaux.

II.2 L'auto-organisation

Comme nous l'avons mentionné auparavant, l'un des enjeux en microélectronique est de produire des composants cristallins organisés spatialement, de taille fixée et de grande qualité cristalline. Dans ce contexte, l'auto-organisation de cristaux a connu un intérêt majeur depuis une cinquantaine d'années. Il existe de nombreuses techniques permettant de contrôler la distribution spatiale des cristaux. On peut diviser, de manière simplifiée, les techniques d'auto-organisation en deux catégories : les techniques utilisant des substrats plans et celles utilisant des substrats patternés.

II.2.1 L'auto-organisation sur des substrats plans

Il est possible d'utiliser des champs de contrainte qui modulent le potentiel chimique à la surface créant ainsi des zones de croissance privilégiées et permettant d'organiser la croissance des cristaux. C'est le cas de l'auto-organisation tridimensionnelle qui consiste à utiliser une superposition de couches à partir d'une monocouche possédant des nanostructures précurseurs [5]. Les nanostructures induisent un champ de contrainte qui, lorsque les couches sont suffisamment minces, se propage de couche en couche. Il en est de même pour l'auto-organisation utilisant un réseau de dislocations enterré [16], voir Fig. II.3. Dans ce cas, le réseau de dislocations, le plus souvent obtenu par collage moléculaire, produit un champ élastique périodique à longue portée en surface. En effet, le collage moléculaire permet d'assembler deux matériaux par adhésion spontanée de leurs surfaces indépendamment de leur structure cristalline. Le principe du collage moléculaire est basé sur la mise en contact direct de deux surfaces lisses et sans impureté. Cette technique permet de créer des systèmes Silicium sur Isolant (SOI) ou encore d'assembler deux monocristaux. En appliquant un angle de rotation entre les deux surfaces, un réseau de dislocations est créé à l'interface. Ce réseau de dislocations peut ensuite être utilisé pour organiser des nanomatériaux par croissance.

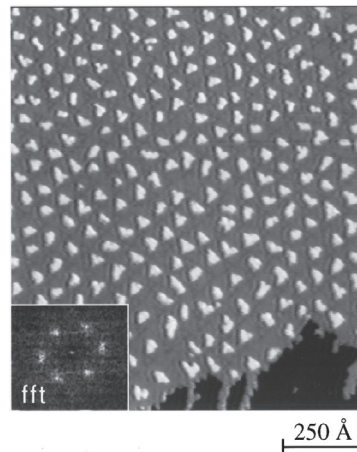


FIGURE II.3 – Croissance de nano îlots de Ag sur deux monocouches de Ag déposées sur Pt(111). Les îlots triangulaires croissent sur un réseau de dislocations formé sur la seconde couche atomique de Ag [16].

Nous pouvons aussi structurer et organiser la matière sur des substrats plans en utilisant les instabilités de croissance. Par exemple, lorsque le désaccord de paramètre de maille entre deux matériaux est suffisamment faible pour ne pas nucléer des dislocations, il est possible d'utiliser l'instabilité morphologique de surface d'Asaro-Tiller-Grinfeld [4, 56]

dûe aux contraintes élastiques pour structurer la couche épitaxiée et ainsi obtenir un réseau d'îlots organisés spatialement, voir Fig. II.4. Cette instabilité apparaît par diffusion de surface et a été largement étudiée dans le cas des films de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sur un substrat de $\text{Si}(001)$ avec $x \lesssim 0.5$ [3, 9, 32, 108, 151].

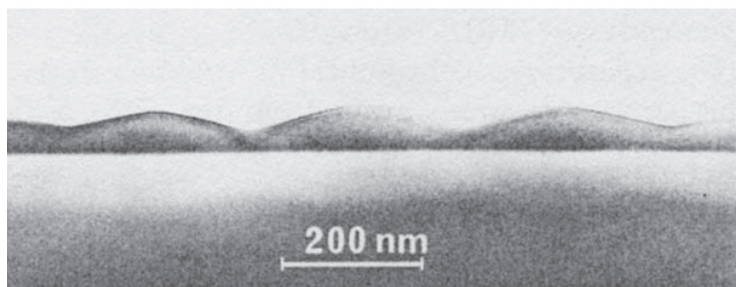


FIGURE II.4 – Image TEM de l'instabilité ATG d'un film de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ [108].

De même, on peut structurer une surface cristalline métallique en l'irradiant avec un faisceau laser de haute énergie. Par exemple, l'irradiation d'un cristal simple de cuivre par un faisceau laser produit des adatoms et des lacunes qui s'auto-organisent pour former des pyramides de taille nanométrique [42]. En contrôlant les zones et le temps d'irradiation, nous pouvons donc produire un réseau de nanostructures.

La déposition de nanoparticules [70] composées de 10 à 2000 atomes sur un substrat permet, elle aussi, d'obtenir différentes nanostructures en fonction des conditions de dépôt. Il est ainsi possible d'obtenir des nano îlots organisés spatialement, des amas de nanoparticules ou encore des films minces. Les mécanismes de croissance et les propriétés du système dépendent fortement de la taille moyenne des nanoparticules déposées. Cela permet donc de contrôler la croissance en sélectionnant la taille des nanoparticules.

Pour finir, nous pouvons citer les techniques utilisant le principe de démouillage d'un film mince cristallin sur un substrat en utilisant un recuit. Lorsque le film mince est dans un état métastable, une perturbation peut engendrer le processus de démouillage du film pour atteindre une configuration de plus basse énergie [37]. Pour les systèmes du type $\text{Si}(001)/\text{SiO}_2$ et $\text{Ge}(001)/\text{SiO}_2$ [25], en raison de l'anisotropie cristalline, les fronts de démouillage facettés sont stables, au contraire les fronts non facettés sont instables et forment des doigts lorsque le film démouille. Ces doigts sont eux même instables et se brisent formant une assemblée d'îlots cristallins tridimensionnels organisés spatialement.

Ces techniques utilisant des substrats plans permettent généralement d'obtenir un ordre imparfait et ont, souvent, le désavantage de mettre en jeu des contraintes élastiques importantes qui introduisent des déformations plastiques et des dislocations. Dans la suite, nous verrons une autre technique utilisant des substrats patternés qui permet de mieux contrôler l'organisation des cristaux et de réduire les contraintes élastiques.

II.2.2 L'auto-organisation sur des substrats patternés

Depuis une vingtaine d'années, une autre technique utilisant des substrats patternés topographiquement a été proposée pour obtenir des cristaux organisés spatialement. On peut diviser cette technique en deux en fonction du rapport d'aspect du substrat, ou encore en fonction du rapport λ_s/ℓ_0 où λ_s et ℓ_0 sont respectivement la période spatiale du substrat et la taille caractéristique des îlots ou particules. Ainsi on distinguera les substrats à faible rapport d'aspect, ou les substrats pour lesquels $\lambda_s/\ell_0 \gg 1$, des substrats à fort rapport d'aspect pour lesquels $\lambda_s/\ell_0 \ll 1$. Selon les conditions de croissance et les systèmes, la

croissance des cristaux sur les substrats patternés à faible rapport d'aspect peut avoir lieu sur les sommets ou les vallées [161, 167], voir Fig. II.5. Nous montrerons dans la suite qu'il en est de même pour les substrats à fort rapport d'aspect.

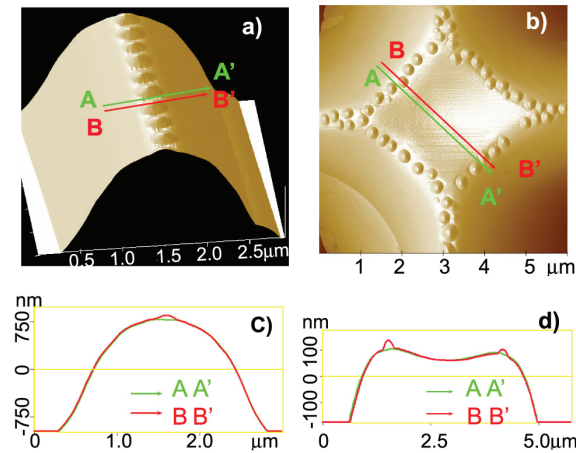


FIGURE II.5 – Images AFM d'îlots 3D de Ge ordonnés sur un substrat patterné de Si(001) [161] : (a) en crête de bande, (b) le long des arêtes d'une pyramide tronquée. (c) et (d) sont les coupes transversales correspondant à (a) et (b).

Parmi les techniques les plus répandues utilisant des substrats possédant un faible rapport d'aspect, nous pouvons citer l'auto-organisation sur des surfaces vicinales, c'est-à-dire des surfaces dont l'orientation est voisine d'un plan cristallographique dense [90, 136, 142], voir Fig. II.6. Ici, la surface vicinale sert de gabarit pour les adatoms qui, en s'agréant, forment des bandes ou des fils cristallins organisés. Nous pouvons notamment citer les travaux sur la dérive des îlots sur les surfaces vicinales qui entraîne une réorganisation à grande échelle [36, 91].

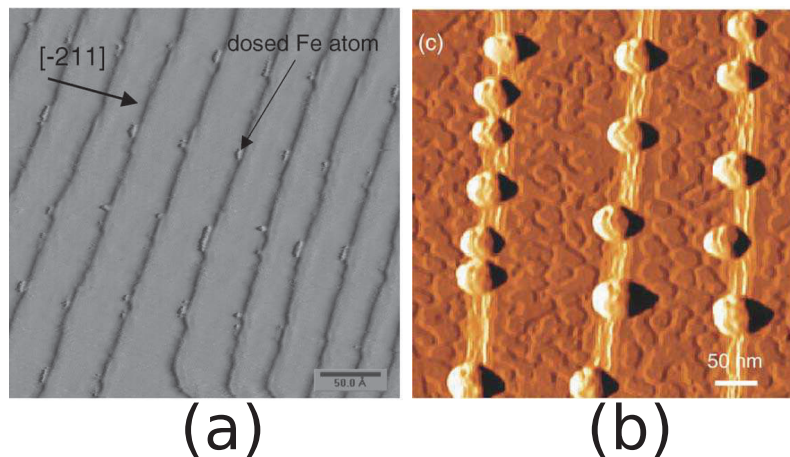


FIGURE II.6 – (a) Croissance d'îlots de Fe sur des surfaces vicinales de Au(788) [136]. (b) Images STM d'îlots de Au s'alignant sur les bords de paquets de marches d'une surface vicinale de Si(111) désorientée de 2 degrés vers la direction (112) [90].

Il est aussi possible de structurer le substrat à l'échelle du nanomètre en utilisant des techniques "top-down" de lithographie. La lithographie permet de structurer des substrats en "sculptant" ou "gravant" la géométrie voulue directement dans le volume. Le gravage

peut s'effectuer en utilisant, un faisceau d'électrons [22], ou les franges d'interférences d'un faisceau laser UV [71] ou encore en bombardant le système avec un faisceau d'ions focalisés (FIB) [142]. Le principe général consiste à transférer le motif d'un masque directement sur le matériau que l'on souhaite structurer. La lithographie est fréquemment utilisée dans l'industrie car elle possède l'avantage d'être peu coûteuse et permet la production en série. La Fig. II.7 donne les différentes étapes de lithographie permettant de créer un réseau de piliers de Si(100), après la phase de lithographie, des îlots de Ge croissent par épitaxie sur les piliers de Si(100) [8].

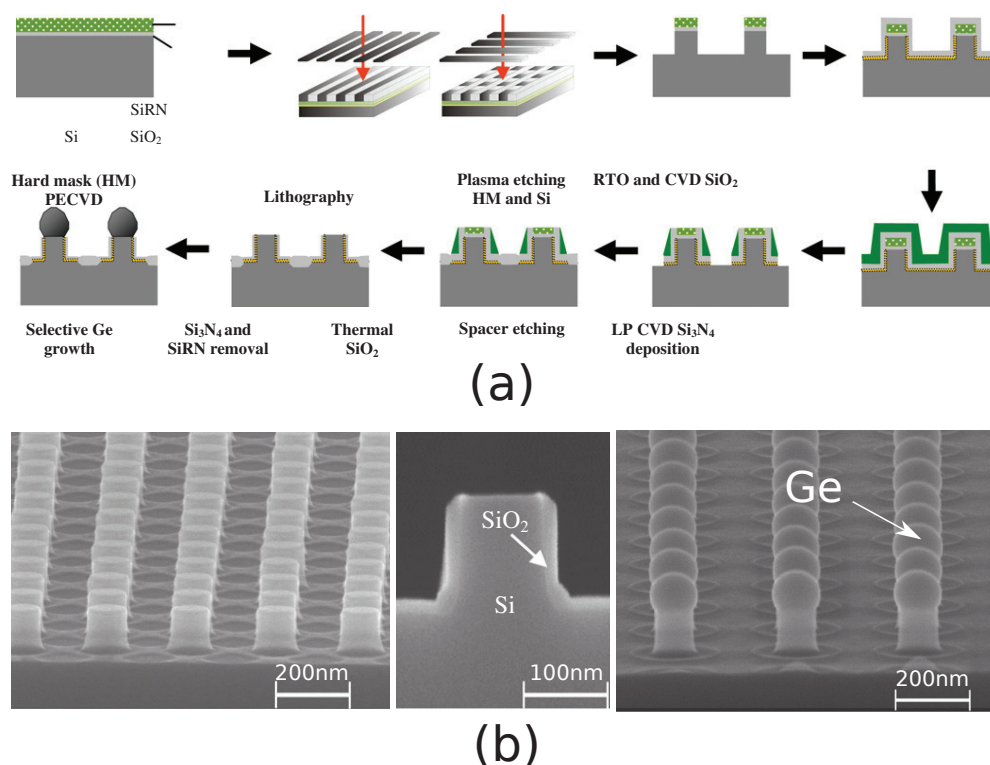


FIGURE II.7 – (a) Schéma du principe de lithographie permettant de produire un réseau de piliers de Si avec une couche de SiO_2 couvrant la surface latérale des piliers et le substrat. La dernière phase correspond à l'épitaxie du Ge qui va progressivement croître pour former des îlots sur la surface supérieure des piliers permettant ainsi de produire des systèmes Ge/Si(001). (b) Images SEM du substrat, d'un pilier et du système Ge/Si(100) produit par correspondance au schéma [8].

Outre les techniques de lithographie, depuis les travaux pionniers de Wagner et Ellis en 1964 [157], nous savons qu'il est possible de faire croître des nanofils de Si verticalement à partir d'un catalyseur métallique liquide composé d'un alliage de AuSi. Cette technique, appelée VLS (Vapor Liquid Solid), peut être appliquée à d'autres systèmes que le silicium, par exemple il est possible de former des nanofils de Ge, de ZnSe et de ZnO en utilisant des catalyseurs de Au ou encore de GaN avec des catalyseurs de Ni. Plus récemment, il a été montré qu'il était possible de produire des nanofils en utilisant des catalyseurs dans une phase solide VSS (Vapor Solid Solid) [20, 52, 159, 163], voir Fig. II.8. En jouant sur la distribution et la taille des catalyseurs il est donc possible d'obtenir un réseau de nanofils organisés pouvant servir de substrat patterné.

D'un point de vue général, les substrats à fort rapport d'aspect sont intéressants car ils permettent de modifier le couplage entre le cristal et le substrat en diminuant leur inter-

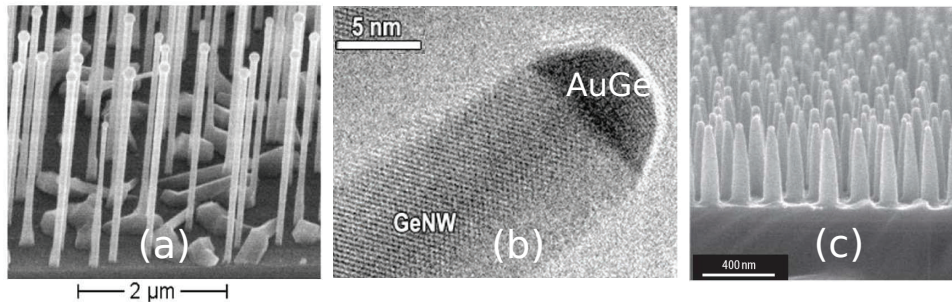


FIGURE II.8 – (a) Image SEM de la croissance de nanofils de GaAs à partir de catalyseurs de Ga liquides (VLS) [26]. (b) Image TEM de la croissance de nanofils de Ge à partir de catalyseurs de AuGe solides (VSS) [52]. (c) Image SEM de la croissance de nanofils de Si à partir de catalyseurs de Al solides (VSS) [163].

face. Suivant cette idée, Hull *et al* ont montré qu'il était possible de réduire les contraintes élastiques à l'interface et ainsi diminuer de deux ordres de grandeur la densité de dislocations traversantes dans un film de GeSi en utilisant un substrat de Si(100) patterné [66]. Depuis les travaux précurseurs de Hull *et al* dans ce domaine, d'autres groupes de recherche sont parvenus à faire croître par hétéroépitaxie des cristaux sur des substrats patternés, Fig. II.9. C'est par exemple le cas de Hersee *et al* [61] pour des cristaux de GaN sur des nanopiliers de Si(111), de Zang *et al* [166] pour des cristaux de GaN sur un substrat nanoporeux de Si, de Zubia *et al* [168] pour des cristaux de GaAs sur des piliers de Si(100), de Kemper *et al* [75] pour des cristaux de GaN sur des piliers de 3C-SiC/Si(001) ou encore de Bauer *et al* [8] pour des cristaux de Ge sur des piliers de Si. Ces résultats expérimentaux montrent que la croissance par hétéroépitaxie de cristaux à la surface de substrats patternés permet de diminuer les contraintes élastiques à l'interface, de sélectionner les zones de croissance et ainsi contrôler la distribution en taille et en position des cristaux.

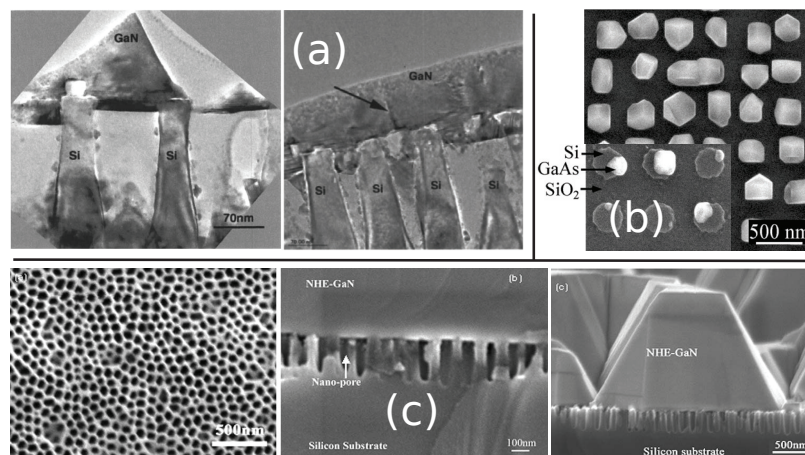


FIGURE II.9 – Exemple d'hétéroépitaxie sur des substrats nanopatternés : (a) images TEM d'un cristal et d'un film de GaN sur des piliers de Si(111) [61], (b) images SEM de cristaux de GaAs sur des piliers de Si(100) [168] et (c) images SEM de cristaux de GaN sur un substrat nanoporeux de Si.

Ces hétérostructures où le cristal est à la surface d'un substrat patterné n'est pas sans rappeler le célèbre effet Fakir ou Lotus d'une goutte liquide sur un substrat rugueux. Dans

la suite, nous allons montrer qu'il est en effet possible de pousser cette analogie entre le mouillage d'une goutte liquide et le mouillage d'un cristal solide.

II.3 Mouillage liquide sur un substrat micro patterné

Nous connaissons, depuis maintenant plus de deux siècles grâce notamment aux travaux de Young et Laplace, les propriétés de mouillage d'une goutte liquide sur un substrat plan à l'équilibre. La forme d'équilibre d'une goutte liquide déposée sur un substrat solide plan est complètement définie à partir d'un bilan entre les énergies de surfaces et d'interface ne dépendant que de la nature du liquide et du substrat et de la température. A partir des énergies de surface on peut définir le coefficient $S_e = \gamma_{sv} - \gamma_{ls} - \gamma_{lv}$ donnant le degré d'étalement avec γ_{sv} , γ_{ls} et γ_{lv} les énergies de surfaces substrat/vapeur, liquide/substrat et liquide/vapeur. Lorsque $S_e > 0$, la goutte liquide forme un film mince 2D en s'étalant sur la surface du substrat, on parlera de mouillage total. Au contraire si $S_e < 0$, la goutte conserve une forme 3D sphérique tronquée, on parlera de mouillage partiel. Dans ce cas, une simple minimisation de l'énergie totale de surface et d'interface en fonction de la géométrie de la goutte nous permet d'obtenir l'angle de contact θ entre le substrat et la goutte en l'absence de force extérieure¹. L'angle θ donnant la forme d'équilibre de la goutte obéit à la fameuse relation de Young [164] ne dépendant que des énergies de surface

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lv}}. \quad (\text{II.1})$$

A partir du signe de $\cos \theta$, nous pouvons distinguer deux types de systèmes, les systèmes hydrophobes si $\cos \theta < 0$ et les systèmes hydrophiles si $\cos \theta > 0$. La relation de Young (II.1) n'est valide que dans le cas où le substrat est idéalement plat, cependant les surfaces réelles sont souvent rugueuses et/ou poreuses à l'échelle nano et microscopique. Afin de quantifier l'effet de la rugosité sur les propriétés de mouillage, nous pouvons considérer un modèle 2D où une goutte liquide est déposée sur substrat micro patterné constitué d'un réseau de piliers. On caractérise le substrat par sa densité de piliers ϕ et son coefficient de rugosité $r \geq 1$ défini comme le rapport entre la surface réelle et la surface projetée dans le plan parallèle à la surface. Pour commencer, supposons que le système partiellement mouillant ($0 < \theta < \pi/2$) de telle sorte que le front d'avancement de la goutte liquide suit continuellement la surface du substrat, c'est-à-dire en l'absence de vapeur à l'interface. Un tel état est appelé état de Wenzel, voir Fig. II.10(a).

En notant θ^* l'angle de mouillage apparent entre la goutte et les piliers situés à la ligne triple et dx le déplacement de la ligne de contact, l'énergie libre de surface par unité de longueur F_W s'écrit²

$$dF_W = r(\gamma_{sl} - \gamma_{sv})dx + \gamma_{lv} \cos \theta^* dx. \quad (\text{II.2})$$

La minimisation de (II.2) donne la relation de Wenzel reliant l'angle de Young θ , à l'angle de mouillage apparent θ^* et au coefficient r ,

$$\cos \theta^* = r \cos \theta. \quad (\text{II.3})$$

Comme $r \geq 1$, l'expression (II.3) montre que, lorsqu'un substrat est rugueux ou bien patterné, les propriétés de mouillage sont exacerbées. De ce fait, un système supposé hydrophobe sur un substrat idéalement plan deviendra encore plus hydrophobe sur un substrat

1. Il est aussi possible d'appliquer le principe fondamental de la dynamique à la ligne triple, cependant bien que cette démarche donne le même résultat elle est nettement moins conceptualisable physiquement.

2. Notons que l'expression de F n'est valide que dans l'approximation où le déplacement de la ligne de contact dx est faible devant la période du substrat.

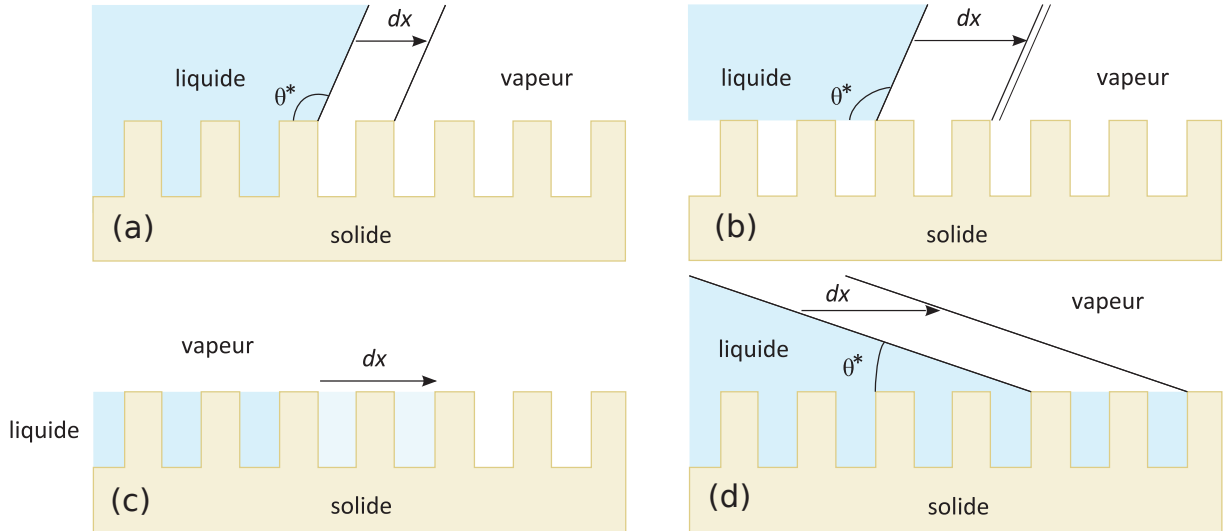


FIGURE II.10 – Schéma d'une goutte liquide sur un réseau de piliers proche de la ligne triple : (a) état de Wenzel, (b) état de Cassie-Baxter, (c) avancée du front d'imbibition et (d) état d'imbibition avec la coexistence d'un film et d'une goutte.

patterné (respectivement pour un système hydrophile). A présent nous pouvons calculer le seuil de stabilité de l'état de W au-dessus duquel la goutte recouvre complètement le substrat composé de piliers en formant un film liquide. On parlera dans ce cas d'état d'imbibition, voir Fig. II.10(c). Dans ce cas, la variation d'énergie libre de surface par unité de longueur lorsque le film progresse d'une longueur dx sur le substrat s'écrit

$$dF = (\gamma_{sl} - \gamma_{sv})(r - \phi)dx + \gamma_{lv}(1 - \phi)dx. \quad (\text{II.4})$$

Une minimisation de F nous donne le critère pour l'avancement du film,

$$\theta < \theta_I, \quad (\text{II.5})$$

avec $\cos \theta_I = (1 - \phi)/(r - \phi)$. Ce résultat montre que si le critère (II.5) pour l'avancée du film est vérifié il est possible de contrôler le recouvrement du substrat en jouant sur la géométrie du substrat. Dans le cas inverse où $\theta > \theta_I$, le système reste dans un état de Wenzel. Si le volume de liquide est plus grand que le volume entre les piliers, la goutte coexiste avec le film ayant totalement recouvert le substrat, voir Fig. II.10(d). Dans ce cas, la variation d'énergie libre correspondant à un déplacement dx de la ligne de contact s'écrit

$$dF_I = (\gamma_{sl} - \gamma_{sv})\phi dx - \gamma_{lv}(1 - \phi)dx. \quad (\text{II.6})$$

En minimisant (II.6), on obtient une expression pour l'angle de mouillage apparent

$$\cos \theta^* = \phi \cos \theta + 1 - \phi. \quad (\text{II.7})$$

Dans le cas contraire où le système est hydrophobe, il est énergétiquement favorable pour le système de former des poches de vapeur sous la goutte plutôt que de recouvrir le substrat. Ainsi, la goutte reste à la surface du substrat sans pénétrer entre les piliers, cet état est appelé état de Cassie-Baxter [21], voir Fig. II.10(b).

En considérant que l'interface liquide/vapeur au niveau des poches de vapeur est plate, c'est-à-dire pour une pression de Laplace constante dans le liquide, et que la taille de la

goutte est significativement plus grande que la période des piliers, l'énergie libre de surface F_{CB} s'écrit

$$dF_{CB} = \phi(\gamma_{sl} - \gamma_{sv})dx + (1 - \phi)\gamma_{lv}dx + \gamma_{lv} \cos \theta^* dx. \quad (\text{II.8})$$

En minimisant (II.8), on trouve que l'angle θ^* à l'équilibre est égal à

$$\cos \theta^* = -1 + \phi(\cos \theta + 1). \quad (\text{II.9})$$

Ce résultat ne nous dit pas si l'état de Cassie-Baxter est plus favorable énergétiquement que l'état de Wenzel. Ainsi en comparant l'expression de F_W donnée par (II.2) à celle de F_{CB} donnée par (II.8), on trouve que l'état de CB est de plus basse énergie de l'état de W si

$$\cos \theta_{CB} < \frac{\phi - 1}{r - \phi}. \quad (\text{II.10})$$

Si cette condition n'est pas respectée, la configuration la plus stable thermodynamiquement correspond à l'état de Wenzel.

Le schéma Fig. II.11(a) résume le comportement de $\cos \theta^*$ en fonction de $\cos \theta$ dans les trois états W, I et CB. Premièrement, pour $\theta \in [-1, \theta_{CB}]$ le système se trouve dans un état de Cassie-Baxter, puis pour $\theta \in [\theta_{CB}, \theta_I]$ dans un état de Wenzel et finalement pour $\theta \in [\theta_I, 1]$ dans un état d'imbibition. Notons que nous n'avons pas décrit la stabilité des différents états CB, W et I.

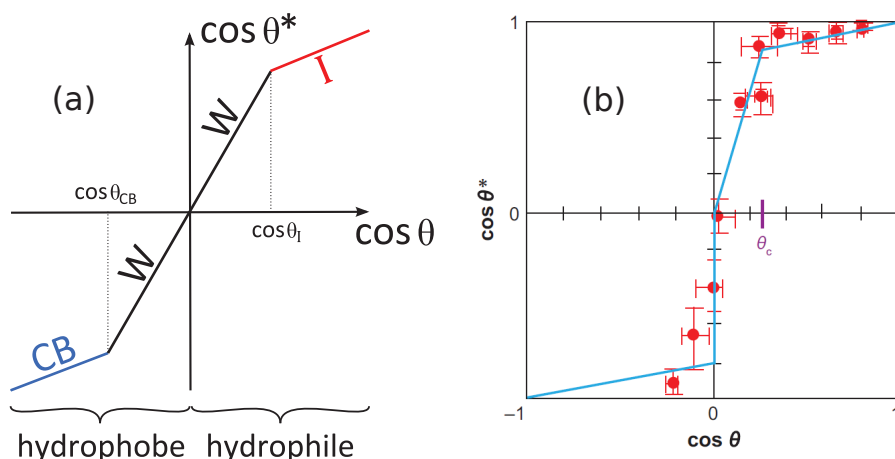


FIGURE II.11 – (a) Diagramme donnant le cosinus de l'angle de contact apparent θ^* en fonction de l'angle de Young θ dans les trois régimes : CB, W et I. (b) Données expérimentales donnant le comportement du cosinus de l'angle apparent θ^* en fonction du cosinus de l'angle de Young θ [134]. L'angle critique θ_c correspond à l'angle θ_{CB} défini dans le texte.

Parallèlement à l'approche théorique que nous venons de présenter, l'équipe de recherche de Kao [134] a proposé un graphe, Fig. II.11(b), issu de résultats expérimentaux reliant le comportement du cosinus de l'angle apparent θ^* en fonction du cosinus de l'angle de Young θ pour une goutte liquide déposée sur un substrat rugueux. On observe sur ce graphe plusieurs régimes et une asymétrie entre le régime hydrophile ($\theta < \pi/2$) et hydrophobe ($\theta > \pi/2$). Ces résultats expérimentaux sont en accord qualitatif avec l'évolution linéaire de $\cos \theta^*$ en fonction de $\cos \theta$ donné par le modèle analytique dans les états I, W et CB. Notons cependant que le modèle ne permet pas d'obtenir des résultats quantitatifs

en raison des approximations qu'il nécessite. Le lecteur pourra trouver des modèles plus développés en consultant les travaux de Wolansky [160].

Nous venons de voir que la rugosité du substrat modifie les propriétés de mouillage. Un des résultats importants obtenu avec des substrats patternés est l'existence d'états métastables. Par exemple, il est possible d'observer un état de CB dans un domaine où l'état de W est plus favorable énergétiquement. Dans ce cas, en perturbant le système on observe une transition de l'état de CB vers l'état de W. De plus, en raison du couplage entre le mouillage et la rugosité du substrat, il est possible de contrôler les propriétés de mouillage d'un système en jouant sur la géométrie et la rugosité du substrat. Le fruit de l'évolution a permis à la nature d'utiliser cette propriété à l'échelle de plusieurs millions d'années. En effet, certaines espèces de plantes et d'insectes, voir Fig. II.13 et Fig. II.14, utilisent des surfaces micro texturées pour favoriser l'hydrophobicité ou l'hydrophilicité [7, 17, 53, 137, 158]. Récemment, grâce aux progrès technologiques, il est possible de créer des substrats patternés inférieurs à l'échelle du micromètre et parfaitement organisés géométriquement, voir Fig. II.12. Dans ce contexte, l'étude des propriétés de mouillage des liquides sur ces substrats ont connu un nouvel essor ces vingt dernières années [12, 19, 118, 134]. Par exemple, la question de la dynamique de relaxation d'une goutte sur un substrat rugueux reste encore mal comprise en raison de la difficulté majeure à modéliser la dynamique de la ligne triple. En effet, la phase liquide doit obéir aux équations de Navier-Stokes, cependant lorsqu'on écrit ces équations on observe une singularité à la ligne triple : la dissipation visqueuse diverge. Afin de résoudre ce problème il faut introduire une longueur caractéristique ("cut off") microscopique qui régularise la singularité. L'origine physique de ce "cut-off" est encore fortement discutée. Parmi les nombreuses possibilités proposées nous citerons par exemple celles faisant intervenir l'élasticité du substrat, une longueur de glissement ou encore des processus à petite échelle comme l'évaporation proche de la ligne triple... Finalement, nous mentionnerons les techniques de simulation utilisées pour étudier les propriétés de mouillage (forme d'équilibre, dynamique...). Parmi les plus connues et utilisées, les techniques dites de "Lattice Boltzmann" [80], au lieu de résoudre numériquement les équations de Navier-Stokes, résolvent l'équation de Boltzmann discrétisée pour un fluide Newtonnien en utilisant des modèles pour traiter les collisions entre les particules du liquide. Nous pouvons également citer les techniques de champ de phase qui permettent d'accéder à la dynamique des interfaces [10, 115, 116].

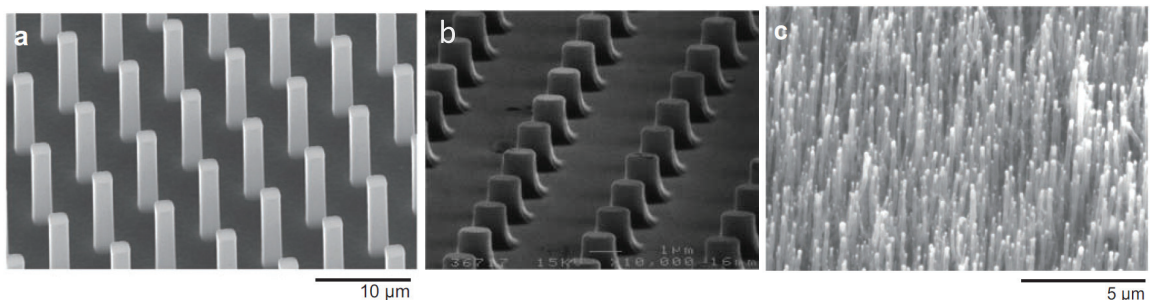


FIGURE II.12 – Exemple de surfaces micro-patternés réalisées par l'homme : (a,b) substrat constitué de micro piliers [12, 119] et (c) substrat de nanotubes de carbone [7].

Maintenant que nous avons rappelé les propriétés de mouillage des liquides sur des substrats plans et micro-patternés nous allons, par analogie, étendre ces propriétés aux cristaux solides de taille nanométrique.

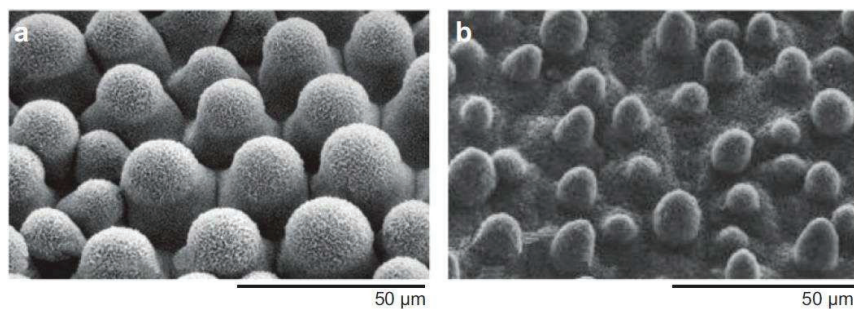


FIGURE II.13 – Exemple de surfaces micro-patternés naturelles : (a) feuille de *Colocasia esculenta* [158] et (b) feuille de *Lotus* [7].

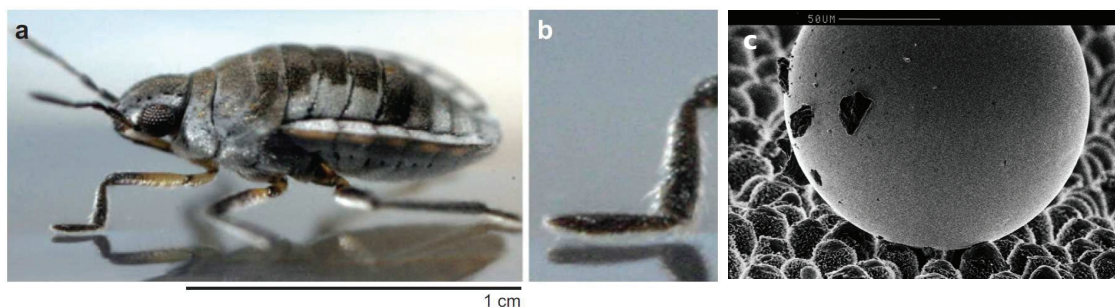


FIGURE II.14 – Exemple d'états de Cassie-Baxter observés dans la nature : (a,b) *Microvelia* marchant sur l'eau sans contact direct entre l'eau et les pattes de l'insecte grâce à la présence de poils à l'extrémité de ses pattes [17] et (c) une goutte de mercure liquide en état Cassie-Baxter sur une feuille de *Lotus* [7].

II.4 Mouillage solide

II.4.1 Limite de l'analogie entre le mouillage liquide et solide

A l'instar d'une goutte liquide, la forme d'équilibre d'un cristal déposé sur un substrat à volume, température et nombre d'atomes fixés s'obtient par un calcul thermodynamique en minimisant l'énergie libre de surface et d'interface. Ainsi, pour un solide isotrope sur un substrat plan, c'est-à-dire lorsque les énergies de surface ne dépendent pas de l'orientation, nous pouvons définir une loi équivalente à la loi de Young pour les solides,

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{as}}{\gamma_{av}}. \quad (\text{II.11})$$

Dans l'expression (II.11), θ est l'angle que forme le cristal avec le substrat et γ_{sv} , γ_{as} et γ_{av} les énergies de surfaces, respectivement substrat/vapeur, adsorbé/substrat et adsorbé/vapeur. Comme nous le voyons, l'équation (II.11) ne fait pas intervenir le volume du cristal ce qui implique que les effets statiques liés au mouillage sont invariants d'échelle lorsqu'on néglige les effets élastiques. Bien que le calcul de la forme d'équilibre d'un cristal solide repose sur les mêmes principes thermodynamiques que pour une goutte liquide, la cinétique de relaxation diffère grandement. S'il est compliqué de donner des ordres de grandeurs des temps caractéristiques de relaxation à ce niveau sans avoir établi au préalable un certain nombre de concepts, nous savons bien que les échelles de temps mises en jeu durant la relaxation diffèrent grandement entre un cristal et un goutte liquide. Par exemple, dans la vie de tous les jours, un cristal solide (diamant, saphire...) semble

conserver sa forme taillée alors que, pour une masse équivalente, un goutte d'eau relaxe vers sa forme d'équilibre en quelques millisecondes. Néanmoins, à l'échelle nanométrique et à haute température, comme nous le montrerons plus tard, un cristal relaxe sur des échelles de temps allant de la milliseconde à l'heure, donc l'évolution morphologique est directement observable lors d'une expérience. Etant donné que les principes thermodynamiques donnant la forme d'équilibre d'un cristal solide sur un substrat sont identiques à ceux pour une goutte liquide et que la cinétique de relaxation met en jeu des échelles de temps observable à l'échelle d'une expérience il est possible de faire l'analogie entre le mouillage liquide et solide³.

Cependant, bien que certaines analogies peuvent être faites entre le mouillage liquide et solide, il persiste des différences notables. Tout d'abord, le flux de matière contrôlant la dynamique est contrôlé par l'hydrodynamique dans le volume dans le cas des liquides et par la diffusion des atomes en surface pour un cristal. Une des conséquences de la diffusion de surface implique l'échelle de longueur caractéristique est le micromètre pour les liquides et le nanomètre pour les solides [6]. De plus, contrairement aux liquides, les énergies libres de surface sont anisotropes. Finalement, l'élasticité peut modifier notablement les propriétés des cristaux alors qu'elle n'intervient pas pour les liquides.

Comme nous venons de le mentionner la température joue un rôle important concernant la forme d'équilibre et la dynamique de relaxation d'un cristal. Dans la partie suivante, nous allons introduire la température caractéristique contrôlant la morphologie d'une surface cristalline, et montrer que l'anisotropie peut mener à des singularités dans la forme d'un cristal : les facettes.

II.4.2 Température de transition rugueuse

Les techniques de microscopie à effet tunnel (STM : Binnig et Rohrer en 1986) ou encore de microscopie électronique modernes permettent de sonder la matière à l'échelle atomique. Ces techniques expérimentales offrent la possibilité d'observer la morphologie des surfaces : terrasses, marches, lacunes, crans, adatoms... Des expériences utilisant des méthodes de diffraction atomique ont montré que le nombre de marches et de crans à la surface du cristal augmente avec la température. Or ces deux quantités jouent un rôle prépondérant dans l'évolution morphologique cristalline car ils représentent des sites d'absorption et d'émission d'adatoms privilégiés.

Il est possible de définir une température critique T_r , appelée température de transition rugueuse, pour laquelle l'énergie libre d'une marche tend vers zéro. Si la température du cristal est inférieure à la température de transition rugueuse, l'énergie libre d'une marche, ou encore tension de ligne, est positive. Dans ce cas, le système doit dépenser de l'énergie pour créer des marches. On s'attend donc qu'en-dessous de T_r une surface cristalline reste atomiquement plate. A mesure que l'on augmente la température, l'énergie libre de formation d'une marche diminue jusqu'à s'annuler à la température de transition rugueuse T_r . Cela implique qu'au dessus de T_r , la formation d'une marche n'engendre aucune dépense d'énergie. De ce fait, la densité de marches augmente, cependant en raison de l'interaction répulsive entre deux marches leur nombre reste limité. Il est possible d'obtenir une expression analytique de T_r en comptant le nombre de liaisons qu'il faut briser pour former une marche à partir d'un modèle Solid On Solid [125]. En annexe VII.3 on donne le détail du calcul permettant d'obtenir T_r dans le cadre d'un modèle SOS où les atomes possèdent des liens entre premiers et seconds voisins. Il existe une autre méthode plus rigoureuse permettant de calculer analytiquement T_r . Cette méthode consiste à étudier le comportement de la fonction de corrélation [114]

3. On peut par exemple relier une longueur élastique étant définie comme le rapport entre une énergie de surface et une énergie volumique élastique à la longueur capillaire dans le cas du mouillage liquide.

$$G(\vec{R}) = \left\langle \left(z(\vec{r} + \vec{R}) - z(\vec{r}) \right)^2 \right\rangle, \quad (\text{II.12})$$

avec $z(\vec{r})$ la hauteur de la marche à la position \vec{r} de la surface du cristal. La température de transition rugueuse correspond à la température pour laquelle la fonction de corrélation G diverge. Notons, qu'en toute rigueur la température de transition rugueuse dépend de l'orientation de la surface considérée ce qui complique son calcul.

II.4.3 Energie de surface d'un solide cristallin

Une goutte liquide en équilibre avec une phase vapeur possède une forme d'équilibre parfaitement sphérique. Depuis la découverte du microscope électronique dans les années 1980 nous sommes capables d'observer précisément la forme d'équilibre d'un mono cristal sous ultra vide. Comme nous venons de le dire, la forme d'équilibre d'un cristal en-dessous de la température de transition rugueuse est facettée en raison de l'anisotropie des énergies libre de surface. Avant de présenter un modèle simple permettant de montrer cette anisotropie rappelons la définition d'une facette et d'une surface vicinale. Premièrement, en-dessous de la température de transition rugueuse et à l'équilibre, nous appellerons une facette cristalline une surface accrochée au potentiel cristallin de la couche sous-jacente. Dans un cristal, les sites du réseau sont repérés par le vecteur $\vec{r}_{l,m,n} = l\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 + n\vec{a}_3$ où $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ sont les vecteurs de base de la maille cristalline et l, m, n des entiers appelés indices de Miller. Il est possible de définir une surface vicinale, *i.e.* surface dont l'orientation est proche de celle d'une facette, à partir des indices de Miller.

En-dessous de T_r ces surfaces vicinales ont naturellement une structure en marche d'escalier et donc composées d'une succession de terrasses de longueurs l séparées par des marches dont la hauteur est égale au paramètre de maille du cristal a , voir Fig. II.15 et Fig. II.16(a).

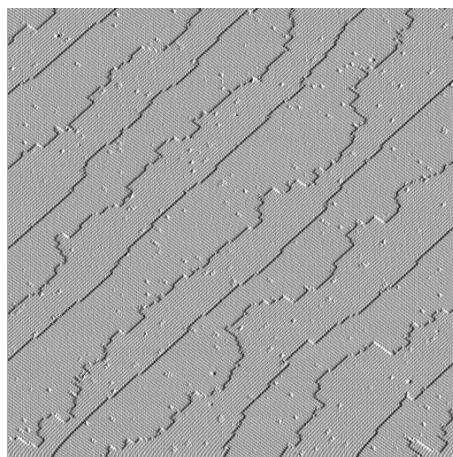


FIGURE II.15 – Image STM montrant une face (001) du silicium composée de marches orientées [110], [81].

Pour introduire la notion d'énergie libre de surface d'une surface cristalline considérons le modèle le plus simple possible correspondant à un cristal 2D cubique (seulement deux indices de Miller). Pour un réseau cubique, le plan ($l=1$ $m=0$ $n=0$) correspond au plan défini par les vecteurs \vec{a}_2, \vec{a}_3 , (111) au plan perpendiculaire à la diagonale du cube... Si, conformément à la Fig. II.16(a), les indices de la surface de référence sont (01) alors ceux

de la surface vicinale sont $(1n)$. On peut ainsi introduire l'angle $\theta \approx 1/n$ que forme la surface vicinale avec la surface de référence. L'énergie libre de cette surface vicinale s'écrit

$$\gamma(\theta)l \cos \theta = \beta + \gamma(\theta = 0)l, \quad (\text{II.13})$$

où $l = na$ est la distance entre les marches dans le plan $(1n)$, β l'énergie libre de marche⁴ et $\gamma(\theta)$ l'énergie libre par unité de surface (aussi appelée tension superficielle et tension de surface). Finalement, dans l'approximation des petits angles et en prenant en compte la symétrie $\theta \rightarrow -\theta$, l'expression (II.13) devient

$$\gamma(\theta) \approx \frac{\beta}{a}|\theta| + \gamma(\theta = 0). \quad (\text{II.14})$$

La représentation graphique de l'équation (II.14), appelée "gamma plot", montre que la tension de surface est anisotrope contrairement aux liquides, voir Fig. II.16(b). Les points de rebroussement au voisinage des surfaces de bas indice de Miller correspondent à des minima de la tension de surface traduisant la présence de facettes. Généralement, les surfaces d'indices de Miller faibles correspondent aux plans cristallins les plus stables et inversement les surfaces d'indices élevés sont des surfaces de plus hautes énergies.

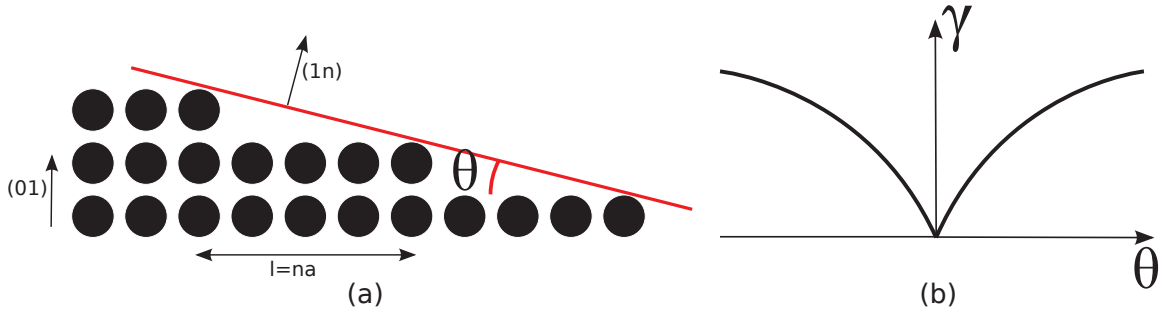


FIGURE II.16 – (a) Schéma d'une surface vicinale orientée $(1n)$ avec $n = 5$ et (b) gamma plot.

Comme nous l'avons vu dans la partie traitant du mouillage liquide, la forme d'équilibre d'une goutte liquide est obtenue en minimisant l'énergie libre de surface. Suivant cette idée, et en sachant que l'énergie libre de surface d'un solide est anisotrope, nous allons maintenant montrer comment on obtient la forme d'équilibre d'un cristal solide.

II.4.4 Forme d'équilibre d'un cristal

En 1901, G. Wulff a énoncé un théorème donnant la forme d'équilibre d'un cristal libre en l'absence d'élasticité, voir annexe VII.1. Le théorème de Wulff s'écrit

$$\vec{OM} \cdot \vec{n} = \frac{2\Omega\gamma(\vec{n})}{\Delta\mu}. \quad (\text{II.15})$$

Dans l'équation (II.15), le vecteur \vec{OM} définit l'ensemble des points à la surface, \vec{n} est le vecteur unitaire normal à la surface du solide au point M , Ω est le volume atomique, $\gamma(\vec{n})$ est l'énergie libre de surface et $\Delta\mu$ est appelé la sursaturation⁵. Il existe une résolution géométrique de l'équation II.15 appelé construction de Wulff, voir annexe VII.1. Il est

4. Pour un cristal 3D β correspond à une tension de ligne.

5. Pour un gaz parfait à la pression P par rapport à la pression de saturation P_s du réservoir infini, la sursaturation s'écrit $\Delta\mu = k_B T \ln(P/P_s)$.

important de remarquer le théorème de Wulff II.15 ne fait pas intervenir le volume du cristal. En d'autres termes, le rapport d'aspect entre la taille des différentes facettes du cristal est invariant lorsque le volume augmente. En d'autres termes, le rapport d'aspect entre la taille des différentes facettes du cristal est invariant lorsque le volume augmente. Ce résultat peut être étendu à un cristal sur un substrat plan en négligeant l'élasticité. Dans ce cas, la forme d'équilibre du cristal est donnée par le théorème de Wulff/Kaishew. Ce théorème montre que la forme d'équilibre d'un cristal sur un substrat plan correspond à un cristal libre tronqué. La hauteur de troncature dépend du mouillage entre le substrat et le cristal.

Lorsqu'un cristal déposé sur un substrat ayant un paramètre de maille différent, l'énergie élastique amène une contribution grossièrement proportionnelle au volume qui brise l'invariance d'échelle de la forme d'équilibre. Ainsi, le cristal peut transiter vers différentes formes lorsque son volume augmente [133]. L'observation de ce phénomène le plus célèbre est la transition du premier ordre d'une forme pyramidale vers des domes facettés sur les systèmes Ge sur Si(001) [120,121] à mesure que le volume de l'îlot augmente, voir Fig. II.17. Des résultats similaires ont été observés pour les systèmes InAs sur GaAs(001) [29], voir Fig. II.18. Le premier modèle théorique expliquant ces transitions fut proposé par Tersoff et Tromp en 1993 [144]. Dans ce même article, ils observent expérimentalement qu'un cristal d'argent sur un substrat de Si(100) possède une taille critique au-delà de laquelle le cristal transite d'une forme compacte symétrique 3D vers une forme allongée ressemblant à un fil quasi 1D. Cette transition d'un état compact symétrique vers un état allongé a été observée pour des systèmes $\text{TiSi}_2/\text{Si}(111)$ [162], voir Fig. II.19, et $\text{CoSi}_2/\text{Si}(001)$ [55]. L'idée centrale permettant de comprendre la brisure d'invariance en volume repose sur le fait que la minimisation du potentiel thermodynamique donnant la forme d'équilibre prend en compte la contribution élastique dépendant du volume du cristal. En effet, à mesure qu'un cristal croît, son interface avec le substrat grandit augmentant ainsi l'énergie élastique stockée dans le cristal. Lorsque la contribution élastique est du même ordre de grandeur que la contribution due aux énergies de surfaces et d'interfaces, le cristal transite vers une forme lui permettant de relaxer les contraintes élastiques.

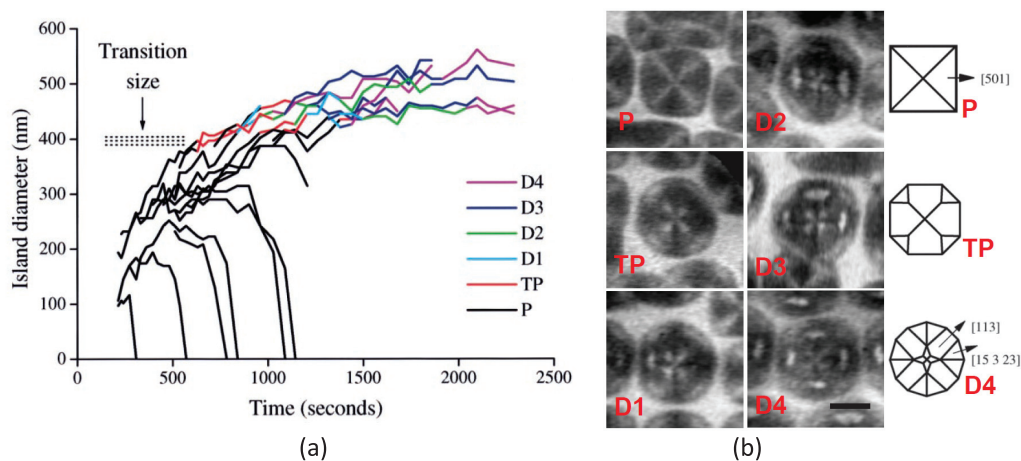


FIGURE II.17 – (a) Forme et taille des îlots de $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ durant la croissance. On observe une transition de la forme d'équilibre : pyramides (P) \rightarrow pyramides tronquées (TP) \rightarrow domes facettés $D1, 2, 3, 4$. La décroissance du diamètre des îlots est due au mûrissement d'Oswald. (b) Image LEEM et schéma des différentes formes d'équilibres observées [121].

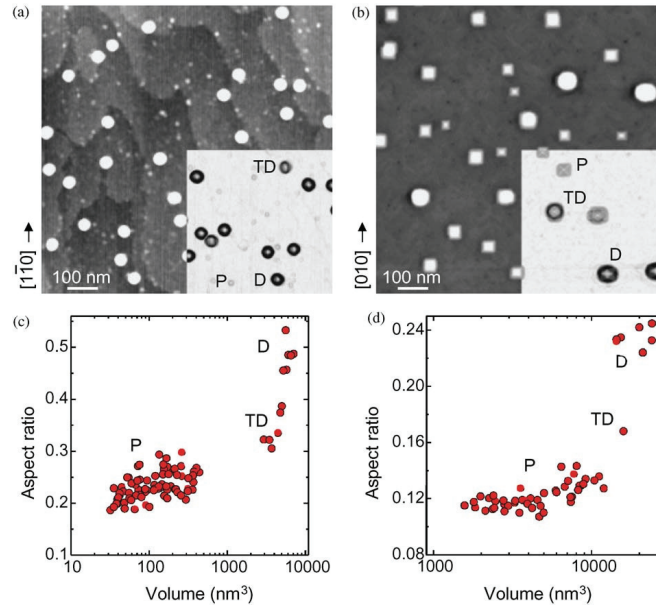


FIGURE II.18 – Image AFM d'îlot de InAs/GaAs(001) (a) et de Ge/Si(001) (b). Evolution du rapport d'aspect des îlots lorsque leur volume augmente : (c) InAs/GaAs(001) et (d) Ge/Si(001) [29]. On observe une transition pyramide (P) → dome de transition (TD) → dome (D) durant la croissance.

II.4.5 Dynamique de relaxation à la surface d'un nanocristal

II.4.5.1 Mécanismes de transport de masse

La relaxation de la forme d'un cristal, qui permet de décroître l'énergie libre, met en jeu un déplacement de la position de la surface induit par un apport ou une perte de matière. Le transport de cette matière peut se faire soit par des processus volumiques, soit par des processus de surface.

Le transport de masse volumique a deux origines : l'évaporation-condensation d'atomes vers ou à partir d'une phase vapeur, et l'attachement-détachement de lacunes mobiles dans le volume du cristal. Ces phénomènes sont habituellement importants à très haute température, proche de la température de fusion.

A plus basse température, les processus de diffusion de surface dominent le transport de masse. C'est ce régime, permettant la relaxation de la forme d'une nanoparticule sans perte ou gain de volume, qui nous intéressera par la suite. Si on diminue encore la température, la surface est alors gelée, et la forme des nanoparticules est figée.

Les phénomènes que nous allons décrire dans la suite de cette thèse peuvent donc être observés dans une fenêtre de température, suffisamment haute pour permettre d'activer la diffusion de surface, mais pas trop haute pour empêcher l'évaporation. Les températures précises correspondant à cette fenêtre dépendent fortement des systèmes considérés, mais aussi aux échelles de temps et d'espace mises en jeu, comme discuté dans [95, 114].

II.4.5.2 Dynamique limitée par la diffusion des adatoms

Dans cette partie nous allons décrire la théorie de Mullins et Herring [60,96,97,102,103], datant des années 1950 et 1960, qui permet d'obtenir le temps de relaxation d'un cristal en fonction de la température et de sa taille caractéristique dans l'approximation continue.

Lorsqu'une surface est rugueuse, par exemple si la température est supérieure à la

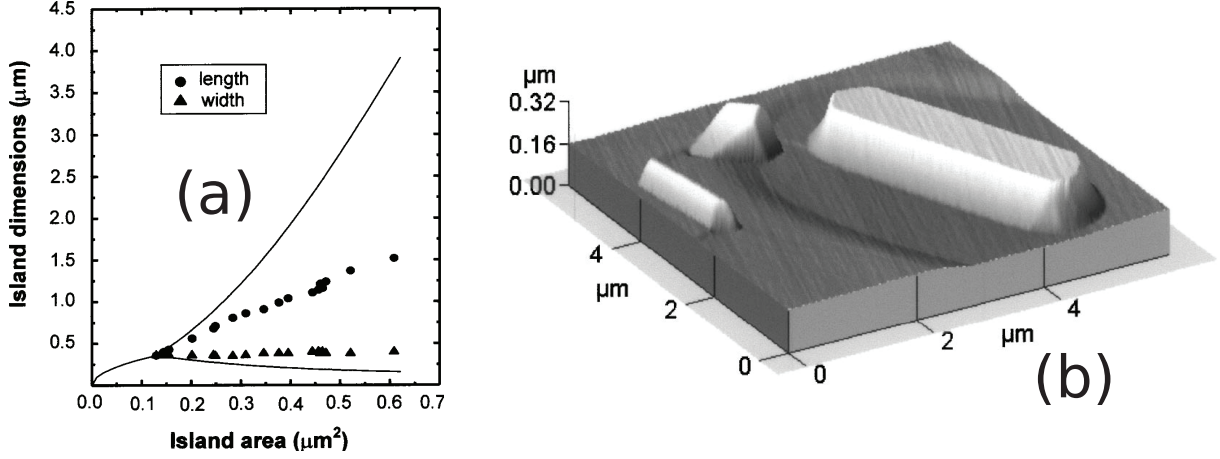


FIGURE II.19 – (a) Diagramme de bifurcation des états compacts (width) et allongés (length). Les symboles correspondent aux points expérimentaux et les courbes à la théorie proposée par Tersoff *et al* [144]. (b) Images AFM 3D d'îlot de TiSi₂. De la gauche vers la droite, on observe un îlot allongé de section triangulaire, puis un îlot compact et un îlot allongé de section trapézoïdale [162].

température de transition rugueuse ou si la densité de marches et de crans est élevée, la dynamique de relaxation d'un îlot est généralement limitée par la diffusion des adatoms le long des surface. En s'appuyant sur les travaux de Mullins en 1957 [96] sur la dynamique de relaxation d'une tranchée en surface, nous pouvons décrire l'évolution d'une surface lorsque la dynamique est limitée par la diffusion des adatoms. Pour cela considérons un modèle 2D continu pour un système constitué par un îlot de $N = V/\Omega$ atomes déposé sur un substrat.

L'énergie libre de Gibbs est définie par $G = F - \mu N$ avec μ le potentiel chimique local à la surface libre de l'îlot. Le potentiel chimique dépend de la courbure de la surface κ et de la tension de surface $\gamma(\theta)$ où θ est défini comme l'angle entre la normale à l'interface et une direction donnée,

$$\mu = \Omega\kappa(\gamma(\theta) + \frac{\partial^2\gamma(\theta)}{\partial\theta^2}). \quad (\text{II.16})$$

On définit la rigidité comme $\bar{\gamma}(\theta) = \gamma(\theta) + \frac{\partial^2\gamma(\theta)}{\partial\theta^2}$. Pour un système isotrope on a $\bar{\gamma} = \gamma$ et κ sont constants. Les gradients de potentiel chimique agissent comme une force thermodynamique qui crée des flux d'adatoms le long de la surface (le lecteur pourra trouver plus d'informations en consultant les ouvrages sur la théorie de la réponse linéaire [117]). Si le gradient de μ est faible, le flux de matière s'écrit

$$J = -\frac{D_{ad}C_{ad}}{k_B T} \frac{\partial\mu}{\partial s}, \quad (\text{II.17})$$

avec D_{ad} le coefficient de diffusion des adatoms et C_{ad} la concentration des adatoms en surface et s la longueur d'arc le long de la surface. Par conservation de la masse, on obtient la vitesse normale à la surface V_n en fonction de J

$$V_n = -\frac{\partial J}{\partial s}. \quad (\text{II.18})$$

En posant $b = \frac{D_{ad}C_{ad}\Omega}{k_B T}$, on obtient

$$V_n = b \frac{\partial^2 \kappa}{\partial s^2}. \quad (\text{II.19})$$

Finalement, en repassant en coordonnées carthésiennes, on obtient, dans l'approximation des faibles pentes, l'équation d'évolution de la hauteur libre de l'îlot $h(x, t)$

$$\frac{\partial h(x, t)}{\partial t} = -b \frac{\partial^4 h(x, t)}{\partial x^4}. \quad (\text{II.20})$$

Comme l'équation aux dérivées partielles (II.20) est linéaire, une simple analyse dimensionnelle donne la loi d'échelle du temps de relaxation. On obtient donc que le temps de relaxation d'un cristal est proportionnelle à L^4/T où L est la taille typique de la perturbation. Plus précisément, l'ordre de grandeur du temps sur lequel une perturbation de taille L de la surface disparaisse est égale à $L^4 b^{-1} \bar{\gamma}^{-1}$.

Notons qu'on obtient une loi d'échelle identique en supposant que $h(x, t) = t^\beta f(\frac{x}{t^\alpha})$. La solution de l'équation aux dérivées partielles (II.20) donne une loi d'échelle avec $\alpha = \beta = 1/4$. Donc, dans un régime limité par la diffusion des adatoms le long des surfaces⁶, on obtient donc une évolution morphologique $\sim t^{1/4}$.

II.4.5.3 Dynamique limitée par la nucléation d'îlots bidimensionnels

En-dessous de la température de transition rugueuse, la dynamique de relaxation d'une facette est généralement limitée par l'annihilation de marches [114] ou la nucléation d'îlots bidimensionnels à la surface [27, 148, 149], voir Fig. II.20.

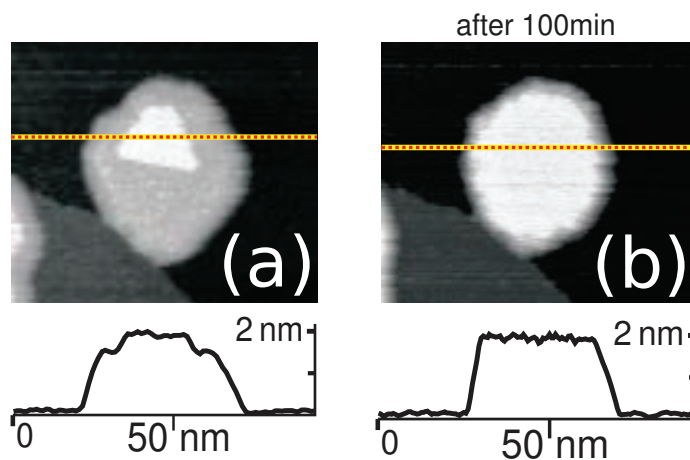


FIGURE II.20 – Images STM et profils des hauteurs lors de la nucléation d'un îlot bidimensionnel de glace : (a) début de la nucléation et (b) après 100 minutes [149].

Dans ce cas la nucléation, suivant les travaux de Mullins et Rohrer [98], dans le cadre de la théorie classique de la nucléation, nous pouvons calculer le temps moyen de nucléation d'un îlot bidimensionnel sur une facette. Considérons un cas simple où un îlot bidimensionnel d'épaisseur monoatomique, et circulaire, croît à la surface d'un substrat plan à partir d'un réservoir de particules infini. En notant l'énergie libre d'une marche γ_s et $\Delta\mu$ le potentiel chimique local à la surface par unité d'aire, l'énergie libre de Gibbs du système, en négligeant les effets élastiques, s'écrit

6. Notons que lorsque la dynamique est limitée par des processus de désorption/absorption on obtient la même loi d'échelle [96].

$$G(r) = 2\pi r\gamma_s - \Delta\mu\pi r^2. \quad (\text{II.21})$$

L'expression de $G(r)$ traduit le fait qu'il existe une compétition entre un terme d'énergie de marche et un terme d'énergie de surface lorsque l'îlot croît. Le premier terme traduit le fait que l'énergie augmente lorsqu'on augmente le périmètre de l'îlot et le second terme correspond à la diminution de l'énergie lorsque l'îlot incorpore de la matière issue du réservoir de particules. La valeur de r_c correspondant au maximum de G s'obtient en résolvant $\frac{\partial G}{\partial r} = 0$, soit

$$r_c = \frac{\gamma_s}{\Delta\mu}. \quad (\text{II.22})$$

A partir de la barrière de nucléation $G(r_c) = \pi\gamma_s^2/\Delta\mu$, on définit la probabilité de nucléer un îlot de rayon r_c

$$P \sim \exp\left(-\frac{G(r_c)}{k_B T}\right). \quad (\text{II.23})$$

En notant le facteur cinétique $A = C_{ad}w_cZ$ avec C_{ad} la densité surfacique d'adatoms, w_c le taux d'absorption d'un adatome par l'îlot de rayon r_c et Z le facteur de Zeldovich, le taux de nucléation par unité d'aire s'écrit

$$J = A \exp\left(\frac{-G(r_c)}{k_B T}\right). \quad (\text{II.24})$$

Le lecteur pourra trouver une description complète de la théorie classique de la nucléation donnant l'expression du facteur cinétique A dans le cadre de la croissance cristalline en consultant le livre de Yukio Saito [125]. L'inverse du taux de nucléation correspond au temps moyen qu'il faut attendre avant de nucléer un îlot de rayon r_c . Notons que l'expression (II.24) dépend exponentiellement de la barrière de nucléation $G(r_c)$, cela implique qu'il est difficile d'obtenir un ordre de grandeur en accord avec l'expérience. Cependant, en remarquant que la courbure est en $1/L$ alors $\Delta\mu \sim 1/L$ ce qui implique que $G(r_c) \sim L$ avec L une longueur caractéristique du système⁷. On en déduit donc que le temps de relaxation, lorsque la dynamique est contrôlée par la nucléation, se comporte comme $\sim \exp(L/T)$.

Pour résumer, nous venons de voir que la dynamique de relaxation d'un cristal mettait en jeu des processus de surface correspondant à la diffusion d'adatoms. En fonction de l'état de surface d'un cristal, rugueux ou atomiquement plat, la dynamique peut être limitée soit par le temps nécessaire aux adatoms pour diffuser d'un site donné vers un site où le potentiel chimique est plus faible, soit par la nucléation d'un îlot bidimensionnel servant de précurseur à la constitution d'une nouvelle couche. Dans la partie suivante, nous allons décrire un type de simulation qui permet de prendre en compte ces deux mécanismes et de traiter des systèmes de plusieurs millions d'atomes sur des temps caractéristiques correspondant au temps de relaxation que nous venons de discuter.

II.5 Méthode de simulation Monte Carlo

II.6 Quelle méthode de simulation choisir pour étudier le mouillage solide ?

Comme nous venons de le montrer, le flux de matière permettant au cristal de relaxer vers sa forme d'équilibre correspond au mouvement des adatoms en surface. Les

⁷ La longueur L dépend de la géométrie du système. De manière générale il est possible de définir L comme la longueur caractéristique sur laquelle il faut prendre la matière pour former le noyau de nucléation.

adatoms sont émis à partir des marches et des crans. L'émission et la diffusion surfacique des adatoms sont des processus thermiquement activés qui mettent en jeu des temps caractéristiques pouvant varier de l'ordre de 10^8 s à 10^{-12} s pour une température de l'ordre de 1000 K. De plus, nous avons vu que selon le mécanisme limitant la dynamique de relaxation, diffusion des adatoms le long des facettes ou bien nucléation d'un îlot bidimensionnel, le temps de relaxation augmente lorsque la taille du système augmente et diminue avec la température. Pour des cristaux de plusieurs milliers d'atomes à $T = 1000$ K, le temps de relaxation, selon la nature des cristaux, peut varier de quelques microsecondes à plusieurs minutes.

Ainsi la méthode de simulation choisie pour étudier le mouillage d'un cristal sur un substrat nano patterné, et plus particulièrement la dynamique de relaxation, tout en conservant une description microscopique doit nécessairement pouvoir accéder à ces échelles de temps. Suivant ce dernier critère, les simulations de dynamique moléculaire et de DFT sont à exclure, voir annexe VII.2. En effet, bien que permettant une description microscopique, l'évolution d'un système de plusieurs milliers d'atomes peut être simulée par des méthodes de dynamique moléculaire standard sur des temps de l'ordre de la nanoseconde et par des méthodes DFT sur des échelles de temps de l'ordre de la pico seconde. La méthode de simulation microscopique qui permet d'atteindre les échelles de temps et de volume correspondant à la relaxation d'un cristal est la méthode Monte Carlo cinétique (KMC). Outre les échelles de temps et de volume atteignables, les simulations KMC possèdent le net avantage d'être largement utilisées pour étudier la dynamique des fluctuations des surfaces à l'équilibre [104, 135] et la croissance cristalline [112, 123, 128]. Un autre avantage des modèles KMC, cette fois-ci par rapport aux modèles continus, est qu'ils prennent en compte naturellement la dynamique de nucléation sur les facettes, ce qui est compliqué pour les modèles continus. De plus, les modèles Monte Carlo cinétiques que nous utilisons sont simplifiés de sorte que leur comportement ne dépend que d'un nombre réduit de paramètres. Cependant, ils sont assez réalistes dans leur structure microscopique pour pouvoir rendre compte au moins qualitativement des comportements génériques de systèmes variés. Pour toutes ces raisons, nous proposons d'utiliser des simulations KMC pour étudier la dynamique de mouillage. Dans les parties suivantes, suivant l'ordre chronologique, nous allons décrire le formalisme des simulations Monte Carlo (MC) d'équilibre qui permettent d'accéder aux propriétés statiques d'un système. Puis nous présenterons dans le détail les simulations KMC qui permettent d'étudier la dynamique de relaxation d'un système.

II.6.1 Monte Carlo d'équilibre : algorithme de Metropolis

La méthode Monte Carlo originelle fut proposée par N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Teller et E. Teller [93] au début des années 1950. Initialement utilisées en physique statistique, les méthodes Monte Carlo sont à présent largement répandues dans de nombreux domaines (économie, modélisation, etc). D'un point de vue physique, les méthodes MC sont des méthodes itératives qui permettent d'obtenir l'équilibre thermodynamique d'un système. L'idée fondatrice est de générer à chaque itération un nouvel état σ dans l'espace des phases du système en utilisant des nombres aléatoires. L'état σ est accepté ou refusé suivant l'algorithme de Metropolis afin qu'à l'équilibre, c'est-à-dire après un certain nombre d'itérations, le système explore des états en accord avec la distribution d'équilibre $P_{eq}(\sigma)$. Une fois l'équilibre atteint il est possible de calculer des moyennes d'ensemble d'observables (contrairement aux simulations MD donnant des moyennes temporelles).

Comme nous venons de le mentionner, il est nécessaire de sélectionner les états générés aléatoirement de telle sorte que le système relaxe vers l'équilibre thermodynamique. Plus précisément, on cherche à créer une séquence d'états acceptés formant une chaîne de Markov ergodique qui converge vers la distribution d'équilibre $P_{eq}(\sigma)$ de l'ensemble statistique

considéré (canonique, grand canonique, etc).

Pour produire une chaîne de Markov nous devons au préalable contruire une matrice des probabilités de transition entre deux états accessibles $W(\sigma \rightarrow \sigma')$. La forme des éléments de la matrice de transition n'est pas connue a priori, cependant W doit obéir à certaines propriétés [78]. Parmi elles, il faut que la matrice soit normée, qu'elle conserve l'état d'équilibre, qu'elle décrive toutes les transitions possibles (ergodicité) et qu'elle prenne en compte la micro réversibilité. Notons que la forme des éléments de la matrice W n'ont pas a priori de réalité physique. La micro réversibilité, plus connue sous le nom de bilan détaillé, signifie que la matrice de transition W et la probabilité P_{eq} de se trouver à l'équilibre dans un état donné vérifient,

$$W(\sigma \rightarrow \sigma')P_{eq}(\sigma) = W(\sigma' \rightarrow \sigma)P_{eq}(\sigma'). \quad (\text{II.25})$$

Le bilan détaillé représente une condition suffisante mais non nécessaire pour que la chaîne de Markov des états générés converge vers la distribution d'équilibre P_{eq} . Le choix de Metropolis est de définir la matrice de probabilité de transition W comme,

$$W(\sigma \rightarrow \sigma') = \min \left(1, \frac{V(\sigma' \rightarrow \sigma)P_{eq}(\sigma')}{V(\sigma \rightarrow \sigma')P_{eq}(\sigma)} \right), \quad (\text{II.26})$$

où V est la matrice de base de la chaîne de Markov spécifiant les différentes transitions possibles. Bien souvent, la matrice V est symétrique ce qui simplifie l'expression de la matrice de transition,

$$W(\sigma \rightarrow \sigma') = \min \left(1, \frac{P_{eq}(\sigma')}{P_{eq}(\sigma)} \right). \quad (\text{II.27})$$

Une telle définition de W vérifie les critères d'une matrice de transition de probabilité mentionnés auparavant. Notons que cette définition fait apparaître le rapport des probabilités d'équilibre ce qui nous dispense d'avoir à calculer la fonction de partition du système qui s'avère dans bien des cas impossible. De plus, la formulation de Metropolis permet d'obtenir un taux d'acceptance maximal, c'est-à-dire qu'elle maximise la probabilité d'accepter une nouvelle configuration.

L'algorithme Monte Carlo, avec la définition de la matrice de transition de Métropolis, permettant de générer un ensemble d'états convergents vers la distribution d'équilibre thermodynamique est le suivant,

- Premièrement, à partir d'une configuration du système donné σ , on génère une nouvelle configuration σ' . Le passage d'une configuration à une autre se fait en tirant aléatoirement un évènement (mouvement, changement de spin, etc). Le tirage se fait selon un nombre aléatoire obéissant à une distribution uniforme.
- Ensuite, on calcule la transition de probabilité $W(\sigma \rightarrow \sigma')$ avec la définition de Metropolis.
- Le programme tire un autre nombre aléatoire $R \in [0, 1)$ avec une distribution uniforme.
- Si $W(\sigma \rightarrow \sigma') > R$ on accepte la nouvelle configuration σ' . Si, à l'inverse, $W(\sigma \rightarrow \sigma') < R$ la nouvelle configuration est rejetée et le système se maintient dans la configuration σ .

Jusqu'ici, nous avons décrit les méthodes MC d'un point de vue très général, à présent nous allons nous placer dans l'ensemble canonique (N, T, P constants). Lorsque le système physique étudié est décrit par un Hamiltonien \mathcal{H} , la distribution d'équilibre canonique $P_{eq}(\sigma)$ s'exprime,

$$P_{eq}(\sigma) = \frac{\exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\sigma)}{k_b T}\right)}{Z}. \quad (\text{II.28})$$

Où Z est la fonction de partition canonique du système, définie à partir de la somme sur tous les micro-états accessibles. Nous pouvons écrire le bilan détaillé,

$$\frac{W(\sigma \rightarrow \sigma')}{W(\sigma' \rightarrow \sigma)} = \frac{P_{eq}(\sigma')}{P_{eq}(\sigma)} = \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\sigma') - \mathcal{H}(\sigma)}{k_b T}\right) \quad (\text{II.29})$$

En appelant $\Delta E = \mathcal{H}(\sigma') - \mathcal{H}(\sigma)$, l'expression de la matrice de transition selon Metropolis devient,

$$W = \begin{cases} 1 & \text{si } \Delta E \leq 0, \\ \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_b T}\right) & \text{sinon.} \end{cases} \quad (\text{II.30})$$

Avec la définition (II.30), la configuration σ' est acceptée avec certitude si $\Delta E \leq 0$, donc si elle est énergétiquement plus stable que la configuration σ précédente. Au contraire si $\Delta E > 0$, la configuration σ' a une probabilité d'être acceptée qui diminue exponentiellement avec l'écart d'énergie entre les deux configurations. Il est important de noter que, à l'inverse des simulations DFT et MD, dans une simulation MC, les barrières d'énergie ΔE apparaissant dans l'expression de W doivent être connues à l'avance.

Dans l'ensemble canonique, la définition de W proposée par Metropolis implique que lorsque le système se trouve dans une phase basse température, le taux d'acceptance d'une nouvelle configuration devient extrêmement faible en raison du poids de Boltzmann. En d'autres termes, lorsque $\exp(-\Delta E/k_B T) \ll 1$ la convergence du système vers son état d'équilibre devient très lente. De même, lorsque le système a atteint son état d'équilibre, ou bien se trouve dans un état métastable, la probabilité qu'une nouvelle configuration soit acceptée est faible ce qui restreint l'étude des fluctuations autour de l'équilibre.

De surcroît, les éléments de la matrice de transition W ne possédant a priori aucune réalité physique, cela entraîne que la succession des configurations menant jusqu'à l'équilibre thermodynamique ne possède pas de sens physique non plus. De ce fait, la séquence des états ne reflète pas la dynamique de relaxation du système. Il n'est donc pas possible de définir un incrément de temps physique reliant deux configurations successives, ce qui empêche d'étudier les propriétés et les processus dynamiques du système.

Dans la partie suivante, nous allons présenter l'algorithme Monte Carlo cinétique permettant de dépasser les limites des simulations MC d'équilibre.

II.6.2 Simulation Monte Carlo cinétique : algorithme BKL

Comme nous l'avons vu, les méthodes MC d'équilibre présentent deux problèmes majeurs. Lorsque le taux d'acceptance devient faible, la fréquence de génération d'une nouvelle configuration est très faible ce qui réduit la vitesse de convergence. D'autre part, le choix de la matrice W proposé par Metropolis n'ayant pas de réalité physique, il n'est pas possible de définir un pas de temps physique séparant deux configurations successives. Pour dépasser ces limites, en 1975 l'équipe de A. B. Bortz, M. H. Kalos et J. L. Lebowitz [15] a développé une nouvelle méthode Monte Carlo baptisée par la suite Monte Carlo cinétique.

L'idée proposée par Bortz *et al.*, est de calculer l'ensemble des probabilités des différents événements réalisables avant le tirage aléatoire puis de sélectionner un événement conduisant à une nouvelle configuration suivant sa probabilité relative d'apparition et de le réaliser de manière certaine. Cette méthode a l'intérêt majeur d'accepter une nouvelle configuration à chaque itération, ce qui équivaut à avoir un taux d'acceptance de 1. De plus, lorsqu'il est possible d'écrire les éléments de la matrice W en accord avec l'origine

physique des processus microscopiques gouvernant l'évolution du système, les simulations KMC permettent d'accéder aux propriétés dynamiques. Nous allons dans la partie suivante établir rigoureusement les conditions à respecter pour qu'une simulation KMC permette de décrire un système physique réel.

Lorsqu'on s'intéresse à des problèmes de relaxation, de physique hors équilibre ou encore de fluctuations autour d'un état d'équilibre, nous pouvons souvent écrire une équation maîtresse décrivant l'évolution temporelle de la distribution de probabilité $P(\sigma, t)$ des configurations du système. Dans l'approximation de Markov, l'équation maîtresse sur $P(\sigma, t)$ s'écrit :

$$\frac{\partial P(\sigma, t)}{\partial t} = \sum_{\sigma'} W(\sigma' \rightarrow \sigma) P(\sigma', t) - \sum_{\sigma'} W(\sigma \rightarrow \sigma') P(\sigma, t). \quad (\text{II.31})$$

On définit à présent $j = 1, \dots, N$ comme l'ensemble des évènements possibles lorsque le système est dans une configuration σ et R_j le taux de transition associé à l'évènement j . Les éléments de la matrice de probabilité de transition W font intervenir les taux de transition R_j et la matrice de base $V^j(\sigma \rightarrow \sigma')$. La matrice $V^j(\sigma \rightarrow \sigma')$ définit si la transition de l'état σ vers l'état σ' , via la réalisation de l'évènement j , est réalisable.

$$W(\sigma \rightarrow \sigma') = \sum_{j=1} R_j V^j(\sigma \rightarrow \sigma'). \quad (\text{II.32})$$

Notons que la définition de W (II.32) implique de connaître l'ensemble des taux de transition R . L'algorithme KMC que nous allons présenter permet d'implémenter une dynamique physique qui obéit à (II.31).

- On forme une liste des $j = 1, \dots, N$ évènements possibles et on calcule leurs taux de transition R_j .
- On calcule le taux de transition cumulé $Q = \sum_{j=1}^N R_j$ pour $k = 1, \dots, N$.
- On tire un nombre rationnel aléatoire $U_1 \in (0, Q)$ distribué uniformément.
- On sélectionne et réalise l'évènement k tel que $Q_{k-1} < U_1 \leq Q_k$, avec $Q_k = \sum_{j=1}^k R_j$.
- On incrémente le temps.

Cet algorithme réalise un évènement par itération et possède la propriété d'effectuer un évènement k donné proportionnellement à son taux de transition. Plus exactement, la probabilité d'effectuer l'évènement k est égale à R_k/Q . Cette première propriété permet de dépasser la limite du faible taux d'acceptance de l'algorithme MC d'équilibre lorsque le système est dans une phase basse température par exemple.

Reste à présent de s'assurer que l'algorithme KMC permet d'établir une interprétation dynamique cohérente entre une simulation KMC et une expérience physique. En d'autres termes, il est nécessaire d'avoir un lien direct entre le temps de simulation et le temps physique réel. Pour cela, une étude théorique menée par K. A. Fichthorn et W. H. Weinberg [46] a montré que la simulation devait remplir certains critères⁸ :

- L'évolution du système doit être décrit par un processus de Poisson⁹. Pour que ce critère soit rempli, il faut que les taux de transition R_j soient indépendants des évènements précédents et soient des fonctions uniformes du temps. Dans notre cas,

8. L'article mentionne un critère reliant la taille du système à l'indépendance des évènements. Cependant, ce critère est discutable. Dans le cas d'un petit système (molécule par exemple) les mouvements atomiques ne sont pas indépendants, induisant à chaque transition un mouvement global de la molécule. Cependant, si l'on est capable de lister ces mouvements, les petits systèmes sont parfaitement modélisables via une simulation MC.

9. Un processus de Poisson doit vérifier trois propriétés. Le nombre d'évènements effectués durant un intervalle de temps infinitésimal est nul (évènements rares). La probabilité qu'un évènement se produise dans un intervalle est proportionnelle à la longueur de cet intervalle. Le nombre d'évènements dans un intervalle de temps disjoint est indépendant

le processus de Poisson correspond au nombre d'évènements effectués durant Δt . Donc, la probabilité que sur un intervalle de temps t un nombre k d'évènements se soient produits s'exprime $P(k) = ((Qt)^k / k!)e^{-Qt}$.

- Les transitions d'un état vers un autre doivent impérativement refléter la "hiérarchie dynamique" du système tout en satisfaisant le bilan détaillé à l'équilibre thermodynamique. En d'autres termes, les taux de transition doivent être extraits de la physique du problème. Cela impose de connaître au préalable leurs origines physiques à l'échelle microscopique ou mésoscopique.
- L'incrément de temps Δt entre deux mouvements doit être implémenté correctement en termes de variables aléatoires.

Lorsque ces conditions sont réunies, une simulation KMC permet d'obtenir et d'interpréter correctement les propriétés dynamiques du système en apportant une solution numérique à l'équation maîtresse (II.31). Nous allons développer à présent comment doit être incrémenté le temps pour avoir une correspondance directe entre le temps de simulation et le temps physique.

Soit Δt une variable aléatoire correspondant à l'intervalle de temps entre 2 évènements. Pour caractériser cette variable aléatoire il faut calculer sa fonction de partition $F_{\Delta t}(t) = P(\Delta t \leq t)$. La fonction de partition de la variable aléatoire Δt exprime la probabilité qu'au moins un évènement se produise avant un temps t fixé. On a donc $P(\Delta t \leq t) = 1 - R(t)$ avec $R(t)$ la probabilité qu'aucun évènement n'ait lieu jusqu'au temps t .

De la même manière, la probabilité $R(t + \Delta t)$ qu'aucun mouvement ne soit effectué pendant l'intervalle de temps $t + \Delta t$ s'écrit

$$R(t + dt) = R(t)(1 - Qdt), \tag{II.33}$$

avec Qdt la probabilité d'avoir au moins un évènement durant dt .

La solution de l'équation différentielle (II.33) donne :

$$R = \exp(-Qt) \text{ avec } P(0) = 1. \tag{II.34}$$

La fonction de partition de la variable aléatoire Δt est $F_{\Delta t}(t) = 1 - \exp(-Qt)$. On peut à présent calculer la densité de probabilité $\rho_{\Delta t}(t)$:

$$\rho_{\Delta t}(t) = \frac{dF_{\Delta t}(t)}{dt} = Q \exp(-Qt) \tag{II.35}$$

A partir de la densité de probabilité de Δt on souhaite décrire la distribution physique du temps à l'aide d'un nombre aléatoire $u \in (0, 1)$ distribué uniformément. La nouvelle variable aléatoire u doit remplir la condition :

$$\rho_{\Delta t}(t)dt = \rho(u)du \text{ avec } \rho(u) = 1. \tag{II.36}$$

En intégrant la relation (II.36) entre $t \in [0, \Delta t]$ et $u \in [0, u]$ on obtient finalement l'expression de l'intervalle de temps stochastique entre deux mouvements :

$$\Delta t = -\frac{\ln(u)}{Q}. \tag{II.37}$$

Avec cette définition du pas de temps, on obtient que le temps Monte Carlo cumulé $T_{kmc} = \sum \Delta t$ est approximativement proportionnel au temps physique réel¹⁰.

10. Notons qu'un tel calcul de l'incrément de temps n'est possible que si les probabilités de transition illustrent un processus de Poisson.

Il est possible d'utiliser un pas de temps moyen $\Delta t = \frac{1}{Q}$ ne faisant pas intervenir un nombre aléatoire afin d'accélérer le temps d'exécution du programme. Une telle approximation introduit une erreur sur les moments centrés du temps d'ordre supérieur ou égal à 1, ceci sera discuté en annexe VII.4.

Lorsque l'ensemble des critères que nous venons de mentionner sont remplis, une simulation KMC standard permet de simuler l'évolution de systèmes composés de quelques centaines de milliers d'atomes sur plusieurs milliards d'évènements.

Mouillage d'un îlot solide sur un substrat de nanopiliers contrôlé par les énergies de surface et d'interface

Sommaire

III.1 Introduction	34
III.2 Modèle atome sur réseau 3D	34
III.3 Etude statique de la stabilité d'un îlot sur un substrat composé de nanopiliers	37
III.3.1 Stabilité de l'état CB	37
III.3.2 Stabilité de l'état W	39
III.4 Dynamique d'imbibition : transition $W \rightarrow I$	41
III.4.1 Dynamique limitée par la nucléation : grande distance entre les piliers	43
III.4.2 Dynamique limitée par la diffusion : faible distance entre les piliers	44
III.5 Collapse de l'effet Lotus : transition $CB \rightarrow W$	45
III.5.1 1 ^{ère} phase : Modèle analytique de l'empalement irréversible	47
III.5.2 1 ^{ère} phase : Résultats KMC à $\zeta = 0.2$ et $k_B T / J_1 = 0.5$	48
III.5.3 2 nd phase : Modèle analytique du mouvement Brownien	49
III.5.4 2 nd phase : Résultats KMC à $\zeta = 0.2$ et $k_B T / J_1 = 0.5$	53
III.5.5 Coefficient de diffusion d'îlot D_i limité par la diffusion	56
III.5.6 Oscillations de D_i et régime limité par la nucléation	57
III.5.7 Coefficient cinétique K_i	61
III.5.8 Temps caractéristique de la transition $CB \rightarrow W$	62
III.6 Conclusion	63

III.1 Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre introductif, la croissance d'îlots à la surface de substrats nanopatternés permet de résoudre de nombreux problèmes qui peuvent apparaître lorsque l'épitaxie est réalisée sur un substrat plan. Nous savons qu'une goutte liquide sur un substrat micropatterné peut exister sous différents états (CB, W et I) dont les domaines de stabilité sont bien connus. Or, s'il est à présent admis que des états similaires pour des îlots solides peuvent être obtenus expérimentalement en utilisant des substrats nanopatternés, il n'existe cependant à ce jour qu'une faible quantité d'études théoriques concernant la stabilité de ces états [50, 67, 113, 143]. Le but de ce chapitre est de décrire théoriquement, en utilisant une approche analytique et des simulations KMC, le mouillage d'un îlot sur un substrat composé de nanopiliers. Premièrement, nous étudierons les seuils de stabilité des différents états. Puis, lorsque ces états sont instables, nous décrirons la dynamique de leur transition vers un nouvel état. Nous montrerons que selon les paramètres physiques et la géométrie du substrat, la dynamique peut être limitée soit par la diffusion des adatoms en surface soit par la nucléation 2D. Afin de fournir un cadre théorique le plus large possible, nous utiliserons un modèle générique qui ne tente pas de décrire quantitativement un système spécifique, mais qui puisse plutôt mettre en évidence une phénoménologie observable dans une large classe de systèmes. Les travaux théoriques que nous allons présenter sont les premiers du genre sur le sujet du mouillage solide sur des substrats patternés.

III.2 Modèle atome sur réseau 3D

Les modèles Solid-On-Solid (SOS) [34, 141] sont souvent plus utilisés pour étudier les propriétés de mouillage et de démouillage de films minces solides sur des substrats plans [35, 110, 111, 129]. Cependant, lorsque le substrat est patterné ces modèles sont inappropriés car ils ne permettent pas les zones de vide en-dessous de l'absorbat. Pour cette raison, dans cette partie, nous allons présenter le modèle d'atomes sur réseau et le code KMC que nous avons utilisé pour étudier les propriétés statiques et dynamiques du mouillage d'un cristal (absorbat) sur un substrat patterné composé de nanopiliers en l'absence d'élasticité dans le contexte post-croissance d'un recuit sans évaporation, de telle sorte que le nombre d'atomes du système reste constant.

Considérons un réseau cubique de paramètre de maille a où chaque site du réseau peut être occupé par un atome de l'absorbat, par un atome du substrat, ou bien rester vide [67, 113, 143]. Dans ce cas, un atome possède au maximum 6 premiers plus proches voisins (NN) et 12 seconds plus proches voisins (NNN)

La cohésion du système est assurée par les énergies de liaison des atomes avec leurs NN et leurs NNN. Les atomes d'absorbat interagissent avec leurs NN avec l'énergie de liaison J_1 et avec leurs NNN avec l'énergie de liaison J_2 . Respectivement, lorsque l'interaction se fait entre les atomes de l'absorbat et ceux du substrat on notera les énergies de liaison J_{s1} et J_{s2} .

En supposant que l'interaction entre les atomes du substrat est grande devant celle des atomes de l'absorbat, nous pouvons faire l'approximation que le substrat est gelé de telle sorte que seuls les atomes de l'absorbat peuvent bouger.

A partir des rapports entre les énergies de liaison, il est possible de définir deux paramètres adimensionnés contrôlant la morphologie de l'absorbat. Premièrement, le paramètre $\zeta = J_2/J_1$, avec $0 < \zeta < 1$, détermine la forme d'équilibre du cristal. En l'absence d'interaction entre NNN, *i.e.* $\zeta = 0$, la forme d'équilibre du cristal est un cube ne possédant que des facettes (100). Lorsque l'interaction entre NNN n'est pas nulle, *i.e.* $\zeta > 0$, les facettes

orientation	énergie libre par unité de surface	forme
(100)	$\gamma_{100} = J_1(1 + 4\zeta)/(2a^2)$	octagonale
(110)	$\gamma_{110} = J_1\sqrt{2}(1 + 3\zeta)/(2a^2)$	rectangulaire
(111)	$\gamma_{111} = J_1\sqrt{3}(1 + 2\zeta)/(2a^2)$	hexagonale

TABLE III.1 – Tableau donnant l'énergie libre par unité de surface et la forme des facettes (100), (110) et (111).

(110) et (111) apparaissent. Deuxièmement, le paramètre de mouillage $\chi = J_{s1}/J_1 > 0$ contrôle l'interaction entre l'absorbat et le substrat. Par analogie avec les liquides, considérons un absorbat solide sur un substrat plan. Si $\chi \rightarrow 0$ le système est non mouillant, dans ce cas la surface de contact à l'équilibre est minimale. Si $0 < \chi < 1$ le système est partiellement mouillant et conserve une forme 3D correspondant au cristal libre tronqué en accord avec le théorème de Wulff-Kaishew. Dans le cas extrême où $\chi \geq 1$ le système est totalement mouillant ce qui se traduit par l'étalement d'une couche d'absorbat 2D recouvrant le substrat.

Par exemple, à partir des valeurs des énergies libres de surface obtenues numériquement pour Danielson *et al* [33] on trouve que $\chi = 0.65$ pour un système Si(100) sur un substrat SiO₂ amorphe (système SOI) [18, 24]. De même, à partir des données expérimentales donnant la forme d'équilibre d'un cristal sur un substrat plan, dans le cas où l'interface est incohérente, le théorème de Wulff-Kaishew donne $\chi = 0.35$ pour Pt(111) sur Yttria-Stabilisé ZrO₂ [51], $\chi = 0.31$ pour Pt(111) sur Al₂O₃ [92] ou encore $\chi = 0.26$ pour Pt(111) sur Si₃N₄ [51].

Pour une raison pratique nous imposons la relation supplémentaire $J_{s2}/J_{s1} = J_2/J_1$ afin de réduire le nombre de paramètres libres.

Jusqu'à maintenant, la définition de ζ et χ ne faisait apparaître que des grandeurs microscopiques. Il est notamment possible de relier ces paramètres à des grandeurs macroscopiques. En effet, à basse température la rugosité des facettes est très faible ce qui permet d'approximer l'énergie libre de surface par l'énergie de surface d'une facette parfaitement lisse¹. Ainsi, en comptant le nombre de liaisons d'énergies J_1 et J_2 qu'il faut briser pour former une facette d'orientation $(1jk)$ donnée à partir d'un cristal massif, nous pouvons obtenir l'énergie libre de surface par unité d'aire de cette facette

$$\gamma_{1jk} = \frac{J_1}{2a^2}(1 + j + k)^{1/2}(1 + (4 - j - k)\zeta) \quad (\text{III.1})$$

avec j, k égaux à 0 ou 1 et a^2 est la surface atomique. Le tableau III.1 donne les énergies libres de surface ainsi que la forme des trois facettes qui peuvent apparaître dans notre modèle.

De même, en comptant le nombre de liens brisés lorsqu'on sépare une interface substrat/absorbat orientée arbitrairement (100) en deux surfaces libres (100) on peut relier le coefficient de mouillage à l'énergie libre de surface et d'interface. On obtient que

$$2\chi - 1 = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{as}}{\gamma_{av}} \quad (\text{III.2})$$

avec γ_{sv} , γ_{as} et γ_{av} les énergies libres des surfaces par unité d'aire substrat/vide, absorbat/substrat et absorbat/vide orientées (100).

1. Il est montré qu'à $k_B T/J_1 = 0.5$ la forme d'équilibre du cristal était complètement facettée et que l'approximation visant à remplacer les énergies libres de surface par les énergies de surface à $T = 0$ introduisait une erreur de l'ordre de 1% [113].

En introduisant la loi de Young donnant l'angle de contact d'une goutte liquide isotrope sur un substrat plan dans l'équation (III.2), on obtient une relation entre χ et l'angle de Young θ

$$2\chi - 1 = \cos \theta. \quad (\text{III.3})$$

Notons que la relation (III.3) n'est valable que dans le cas d'un solide isotrope. Il est cependant possible d'étendre cette relation aux solides anisotropes tant qu'ils ne sont pas facettés. Dans le cas d'un solide facetté, l'angle de contact n'est pas un bon paramètre de contrôle car il est imposé par les orientations des facettes, et non par l'état de mouillage. Dans le cas des liquides, l'angle de contact est utilisé pour caractériser deux effets différents : (i) la mouillabilité, qui décrit l'affinité de la goutte pour le substrat, et est définie en fonction des énergies libres de surface et d'interface par l'équation (III.2)-(III.3) et (ii) la géométrie : l'angle de contact étant l'angle observé à la ligne triple d'après la relation de Young. Cette deuxième définition est étendue dans le cas des substrats structurés dans la limite où la taille de la goutte est beaucoup plus grande que la taille des structures. On observe alors un angle de contact macroscopique effectif.

Pour s'adapter à notre système qui met en jeu le cas plus général où apparaissent à la fois des îlots très anisotropes ou facettés, et des îlots ayant parfois une taille comparable aux structures, nous caractériserons l'état de mouillage à partir d'une quantité différente de l'angle de contact. Nous définissons le rapport entre la surface libre de l'absorbat \mathcal{N}_{av} et l'interface absorbat/substrat \mathcal{N}_{as} ,

$$\psi = \mathcal{N}_{av}/\mathcal{N}_{as}. \quad (\text{III.4})$$

Pour un solide 3D isotrope, qui prend la forme d'une sphère tronquée lors du mouillage sur un substrat plan, ce rapport est égal à $\psi = 1/\chi$. Donc, dans le cas isotrope, on a $\psi = 2/(1 + \cos \theta) = 2\gamma_{av}/(\gamma_{av} + \gamma_{sv} - \gamma_{as})$. Pour un solide 3D parallélépipède on trouve $\psi = 5 - 4\chi$.

Nous allons maintenant présenter le code KMC permettant de simuler l'évolution d'un îlot, décrit par le modèle que nous venons de présenter, sur un substrat composé de nanopiliers. On considérera une boîte de simulation de volume $L_x \times L_y \times L_z$ périodique dans les directions x et y . Comme nous l'avons vu dans la section II.5, dans un code KMC les taux de transition doivent être connus à l'avance et refléter la physique du problème que l'on souhaite étudier pour avoir une correspondance entre le temps réel et le temps de la simulation. Il est donc nécessaire de définir au préalable les événements gouvernant la dynamique du système, ce qui dans notre cas correspond à la diffusion des atomes en surface.

Pour qu'un atome d'absorbat soit autorisé à bouger vers un site de type NN le long de l'interface absorbat/vide on impose comme règles que : le site de départ de l'atome doit posséder au moins un voisin de type NN ou NNN, le site d'arrivée doit être vide et permet à l'atome de conserver au moins un NN ou un NNN. Ces restrictions sur les mouvements interdisent donc la désorption d'atomes (monomères) cependant, notons qu'elles n'interdisent pas la désorption de dimères. Ces règles définissent un nombre fini d'évènements dépendant de la configuration de départ et d'arrivée. En annexe VII.5, on montre comment il est possible de regrouper ces événements en classes et ainsi avoir une formulation du code KMC identique à l'algorithme "n-fold ways" proposé par A. B. Bortz, M. H. Kalos et J. L. Lebowitz [15]. Notons que ce modèle minimaliste permet de décrire la diffusion des atomes en surface mais ne prend pas en compte des phénomènes plus complexes tels que l'échange d'un atome de l'absorbat avec un atome du substrat plus connu sous le nom anglais d'"intermixing" ou encore la désorption puis la réabsorption de monomère.

Cependant, il permet a priori la formation de lacunes monoatomiques ou multiatomiques dans le volume du solide.

Maintenant que nous avons défini les événements pouvant avoir lieu, il est nécessaire de définir leur fréquence de réalisation ν , aussi appelée taux de transition. Dans la plupart des systèmes physiques, et notamment en physique cristalline, les événements contrôlant l'évolution temporelle sont des processus activés thermiquement. Dans ce cas, il est possible de modéliser ces processus par un problème de premier passage de Kramer [153]. Ainsi, ν^{-1} correspond au temps moyen pour qu'une particule piégée dans un puits de potentiel de profondeur U_a passe une barrière d'énergie U_b . Plus précisément, les taux de transition obéissent à une loi d'Arrhenius qui dépend de la courbure des potentiels, de l'énergie d'activation $U_b - U_a$ et de la température T^2 ,

$$\nu = \frac{(U_a''U_b'')^{1/2}}{2\pi} \exp[-(U_b - U_a)/k_B T]. \quad (\text{III.5})$$

Dans l'expression de la fréquence de saut (III.5) le facteur exponentiel varie plus rapidement que le préfacteur cinétique lorsque l'on varie les paramètres physiques. De ce fait, pour simplifier, nous pouvons faire l'approximation que le préfacteur cinétique tend vers une constante $\nu_0 = \frac{(U_a''U_b'')^{1/2}}{2\pi}$ appelée fréquence d'essai et ne dépendant pas du type du saut. Dans notre modèle, la barrière d'énergie $U_b - U_a$ se calcule à partir des énergies de liaison que possède l'atome dans sa configuration initiale, *i.e.* avant le saut. On obtient finalement que les taux de transition gouvernant la dynamique du système s'expriment suivant la loi d'Arrhenius,

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\sum_i n_i J_i / k_B T\right) \text{ avec } i = 1, 2, s_1, s_2. \quad (\text{III.6})$$

Dans l'expression (III.6), n_i est le nombre de NN et NNN du cristal et du substrat que l'atome possède avant le saut. Pour l'atome d'un cristal, la fréquence d'essai est égale à $\nu_0 \approx 10^{13} \text{Hz}$ correspondant à la fréquence de Debye pour un cristal³. Dans la partie suivante, en utilisant le modèle et le code KMC que nous venons de décrire, nous allons étudier les propriétés statiques d'un îlot déposé sur un réseau de nanopiliers.

III.3 Etude statique de la stabilité d'un îlot sur un substrat composé de nanopiliers

Dans cette partie, nous allons étudier la stabilité de l'état CB et W d'un îlot cristallin, décrit par le modèle présenté ci-dessus, sur un substrat composé d'un réseau de nanopiliers. Pour cela, considérons un substrat avec un arrangement périodique de piliers sur un réseau carré de période $\ell_x = \ell_y$. Chaque pilier possède une section carrée de longueur ℓ_p et une hauteur ℓ_{pz} . La périodicité relative des piliers est donnée par le rapport $\alpha = \ell_x / \ell_p$.

III.3.1 Stabilité de l'état CB

Commençons par décrire la stabilité de l'état CB où l'îlot est à la surface des piliers. Les résultats que nous allons présenter dans cette partie sont issus des travaux réalisés par K. Takano, Y. Saito et O. Pierre-Louis en 2010 [143]. En supposant que $\zeta = 0$ de

2. La loi d'Arrhenius pour les taux de transition s'obtient en résolvant l'équation de Fokker Planck pour un mouvement sur-amorti [153].

3. On peut se convaincre aisément que l'expression des taux de transition donnée par (III.6), ne faisant intervenir que la configuration initiale, satisfait le bilan détaillé conformément à la théorie KMC énoncée dans le chapitre précédent.

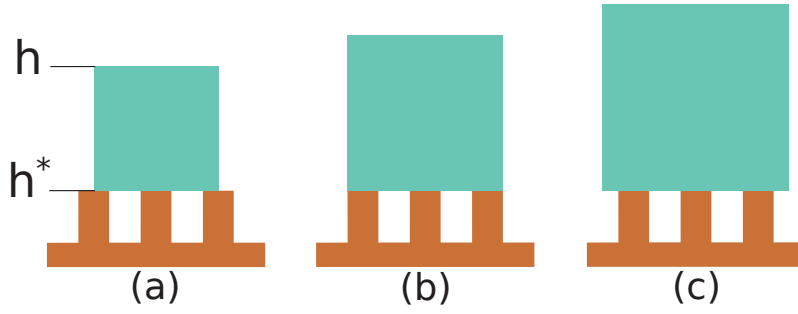


FIGURE III.1 – Schéma d'un état CB : (a) inner state, (b) pinned state et (c) outer state.

telle sorte que l'îlot ne possède que des facettes (100) et que la température est nulle $T = 0$ pour avoir une équivalence entre l'énergie libre et l'énergie, nous pouvons calculer analytiquement la forme d'équilibre de l'îlot dans l'état CB puis le seuil de stabilité au-delà duquel le système va transiter vers un état de W. Considérons un îlot de section carrée ℓ^2 reposant sur $n_p \times n_p$ piliers dans l'état CB.

Nous pouvons distinguer trois configurations possibles dépendant du volume de l'îlot. En gardant les termes anglophones, nous appellerons ces configurations : "inner state" si $(n_p - 1)\ell_x - \ell_p \leq \ell \leq (n_p - 1)\ell_x + \ell_p$, "pinned state" si $\ell = (n_p - 1)\ell_x + \ell_p$ et "outer state" si $(n_p - 1)\ell_x + \ell_p \leq \ell \leq (n_p + 1)\ell_x - \ell_p$, voir Fig. III.1. Ces trois états CB possèdent des énergies différentes, en appelant la position de la facette supérieure h et la progression de la facette inférieure à l'intérieur des piliers h^* , ces énergies s'écrivent

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{in}/\gamma_{av} = 2\ell^2 + 4\ell h - 2\chi(\ell - (n_p - 1)(\ell_x - \ell_p))^2 \\ \quad + 4(n_p - 1)h^*((\ell_x - \ell_p) + (1 - 2\chi)(\ell - (n_p - 1)(\ell_x - \ell_p))), \\ E_{pin}/\gamma_{av} = 2\ell^2 + 4\ell h - 2\chi n_p^2 \ell_p^2 + 4n_p(n_p - 1)(1 - 2\chi)\ell_p h^*, \\ E_{out}/\gamma_{av} = 2\ell^2 + 4\ell h - 2\chi n^2 \ell_p^2 + 4(n_p - 1)h^*(\ell_x - \ell_p + (1 - 2\chi)n_p \ell_p). \end{array} \right. \quad (\text{III.7})$$

La forme d'équilibre de ces trois états s'obtient en minimisant les énergies libres (III.7) par rapport à ℓ à volume V constant. Une fois que nous avons obtenu la largeur de l'îlot ℓ correspondant à la forme d'équilibre nous pouvons calculer le critère de stabilité de l'état de CB vérifiant l'équation,

$$\lim_{h^* \rightarrow 0} \frac{\partial E/\gamma_{av}}{\partial h^*} = 0. \quad (\text{III.8})$$

On obtient finalement, en posant $\alpha = \ell_x/\ell_p$ pour une géométrie et un volume V fixés, la valeur critique du coefficient de mouillage χ_c au-dessus de laquelle la transition de l'état CB vers l'état W intervient

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Inner state} \rightarrow \frac{V}{\ell_p^3} = (1 + (n_p - 2)\chi_c - 2\chi_c^2(n_p - 1)) \left(\frac{\alpha - 1}{1 - 2\chi_c} \right)^3, \\ \text{Pinned state} \rightarrow \chi_c = \frac{(n_p - 2)\alpha + 2}{2((n_p - 1)\alpha + 1)}, \\ \text{Outer state} \rightarrow \frac{V}{\ell_p^3} = \left((\alpha - 1) \frac{(n_p - 1)\alpha + (n_p + 1)}{\alpha - 1 + n_p(1 - 2\chi_c)} \right)^3. \end{array} \right. \quad (\text{III.9})$$

Les courbes représentatives des équations (III.9) délimitant les domaines de stabilité de l'état de CB dans les trois configurations sont données sur la Fig. III.2(a) pour $\alpha = 3$ et

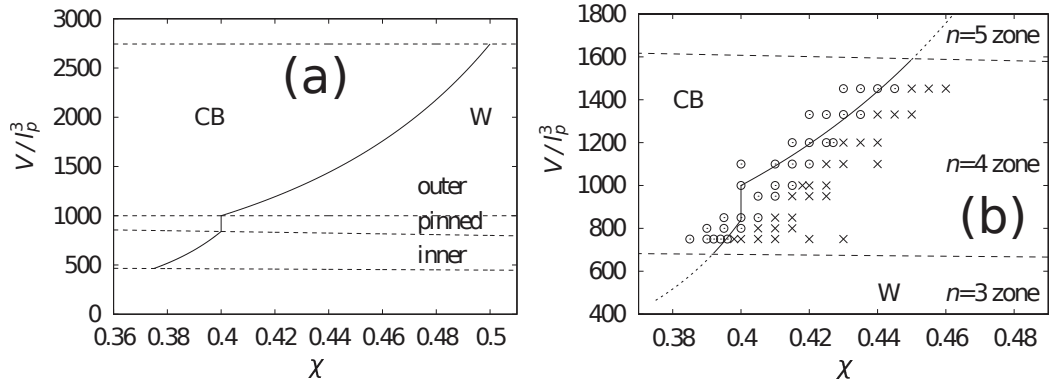


FIGURE III.2 – (a) Seuil de stabilité de la transition CB-W dans l'espace de phase $(V/l_p^3, \chi)$ pour $\alpha = 3$ et $n_p = 4$. Les lignes en pointillés délimitent les trois configurations inner, pinned et outer states. (b) Résultats des simulations KMC à $k_B T / J_1 = 0.5$, $\zeta = 0.2$, $l_p = 2$ et $l_x = l_y = 6$. Les cercles correspondent aux états CB stables et les croix aux états W stables. La courbe correspond au modèle théorique obtenu pour $\zeta = T = 0$. Voir [143].

$n_p = 4$. Comme nous pouvons le voir sur la Fig. III.2(b) le modèle théorique à $T = \zeta = 0$ est en accord qualitatif avec les simulations KMC réalisées à température finie $k_B T / J_1 = 0.5$ et pour $\zeta = 0.2$. Ceci indique que l'approximation visant à remplacer les énergies libres par les énergies, ainsi que de négliger les facettes (110) et (111), n'introduit pas d'erreur significative sur le calcul du seuil de transition.

III.3.2 Stabilité de l'état W

Nous venons de voir que lorsque la mouillabilité χ dépasse une valeur critique l'état de CB devient instable et une transition vers l'état de W intervient. De même, si χ augmente encore l'état de W devient à son tour instable et transite vers un état d'imbibition, noté I , où le cristal forme un film en s'étalant sur le substrat et remplit les interstices entre les piliers comme cela est le cas pour les liquides [11, 13, 30, 31, 132].

La compréhension des propriétés et les processus d'imbibition solide représentent un enjeu majeur pour contrôler la morphologie des films solides. Comme précédemment, nous voulons calculer la valeur critique χ_c au-delà de laquelle le système gagne de l'énergie lorsque le front d'avancement du film progresse sur le substrat, c'est-à-dire lorsque l'état de W devient instable. En considérant un îlot de volume suffisamment grand pour être considéré comme un réservoir de particules en état de W, la condition de formation d'un film d'imbition s'écrit,

$$(\gamma_{as} - \gamma_{sv})(r - \alpha^2) + (1 - \alpha^2)\gamma_{av} < 0 \quad (\text{III.10})$$

avec $r \geq 1$ le rapport entre la surface totale du substrat et la surface apparente, c'est-à-dire la surface qu'aurait un substrat plan de même dimension, et $\alpha^2 = (\ell_p / \ell_x)^2 < 1$ la fraction du substrat qui reste libre⁴.

En utilisant la relation (III.2) dans (III.10), on obtient le seuil de stabilité de l'état W,

$$\chi_I = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1 - \alpha^2}{r - \alpha^2} \right). \quad (\text{III.11})$$

4. On observe qu'en utilisant la relation $2\chi - 1 = \cos\theta$ on obtient le même critère d'avancée du front d'imbibition que pour un film liquide.

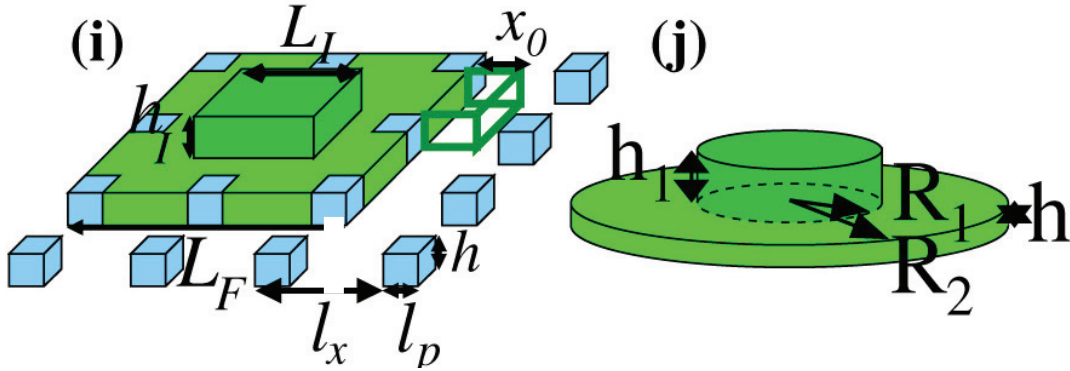


FIGURE III.3 – Schéma d'un état où coexiste un îlot et un film [50].

Notons que l'expression (III.11) donnant la valeur critique χ_I au-dessus de laquelle la transition W vers I apparaît a été obtenu en considérant l'îlot comme un réservoir de particules. En toute rigueur, pour un îlot de taille finie, un terme prenant en compte une contribution volumique devrait apparaître. Cependant, comme le potentiel chimique d'un îlot fini est toujours supérieur à celui d'un îlot infini (mûrissement d'Oswald), l'expression de χ_I donnée par (III.11) représente une borne supérieure au critère d'avancement du film. Remarquons que $\chi_I > 0.5$ ce qui implique que la transition d'un état W vers un état I ne peut être observée que pour des systèmes ayant $\chi > 0.5$ comme par exemple *Si/SiO₂* [33] où $\chi \approx 0.65$ ou encore *Cu/Ti/SiO₂* [65] où $\chi \approx 0.8$.

P. Gaillard, Y. Saito et O. Pierre-Louis en 2001 [50] ont montré que lors de transitions d'un état de W 3D vers un état I 2D un état intermédiaire où coexistent un îlot 3D et un film intervient. On suppose que l'îlot situé au-dessus du film est à l'équilibre tel que $h_I/L_I = \alpha^2(1 - \chi)$ avec h_I la hauteur et L_I la largeur de l'îlot. En notant, $h = \ell_{pz}$ la hauteur du film et L_F la largeur du film, le volume total du film avec un îlot à l'équilibre est $V = h_I L_I^2 + h L_F^2 = L_I^3 \alpha^2 (1 - \chi) + h L_F^2 (1 - \alpha^2)$, voir Fig. III.3. L'énergie libre du système constitué par un îlot 3D et d'un film 2D fini pénétrant le substrat patterné s'écrit

$$F/\gamma_{av} = L_F^2((r - \alpha^2)(1 - 2\chi) + (1 - \alpha^2)) + 6L_I^2(1 - \chi)\alpha^2. \quad (\text{III.12})$$

La largeur L_I d'équilibre de l'îlot s'obtient en résolvant l'équation $\frac{\partial F/\gamma_{av}}{\partial L_I} = 0$ ce qui donne

$$L_I = \frac{4h\ell_{pz}(1 - \alpha^2)}{(r - \alpha^2)(1 - 2\chi) + (1 - \alpha^2)}. \quad (\text{III.13})$$

Or, dans les conditions de mouillage partiel $0 < \chi < 1$ et d'après (III.11) on obtient que la longueur L_I d'équilibre est négative. Cela signifie que d'un point de vue thermodynamique, un îlot ne peut exister sur un film de taille finie. A l'instar des liquides, cet état ne peut exister que si le film a totalement recouvert le substrat. Cependant, on montrera dans la partie suivante que selon la géométrie du substrat, la dynamique de l'imbibition peut être limitée par des barrières de nucléation élevées. Dans ce cas, la cinétique d'avancée du film devient très faible et il est possible d'observer des états où l'îlot coexiste avec un film 2D de taille finie. En supposant que l'îlot situé au-dessus du film possède un rapport d'aspect correspondant à son état d'équilibre nous pouvons obtenir, dans l'approximation quasistatique, les domaines d'existence des états W, film + îlot *IF* et film *F* à partir de considérations géométriques. Pour un volume d'absorbat fixé, avec un film s'étalant sur $n_p \times n_p$ piliers, la condition d'existence de l'état *IF* s'écrit $V_{W|IF} > V > V_{IF|F}$ avec

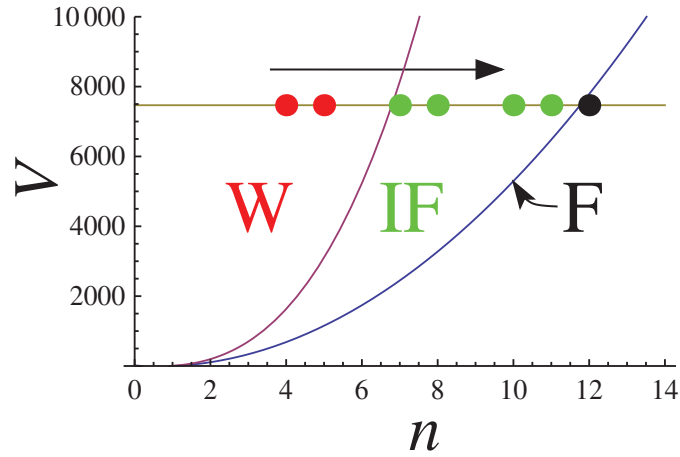


FIGURE III.4 – Diagramme de stabilité des états W , IF et F dans l'espace de phase (V, n) . Les courbes correspondent aux équations (III.14) et (III.15) et les points aux simulations KMC. Voir [50].

$$V_{IF|F} = hL_F^2 - n_p^2 \ell_p^2 \ell_{pz}, \quad (\text{III.14})$$

et

$$V_{W|IF} = V_{IF|F} + \alpha^2(1 - \chi)L_F^3. \quad (\text{III.15})$$

On obtient finalement un diagramme de stabilité des états W , IF et F en accord avec les simulations KMC dans l'espace de phase (V, n) où n correspond à la racine carrée du nombre de piliers recouverts par le film, Fig. III.4.

Maintenant que nous avons donné les critères de stabilité des états CB , W et I pouvant exister sur un substrat nanopatterné composé de piliers, nous allons étudier la dynamique des transitions lorsque le coefficient de mouillage χ est supérieur au seuil de stabilité.

III.4 Dynamique d'imbibition : transition $W \rightarrow I$

Ici, suivant les travaux de Philippe Gaillard *et al* [50], nous allons décrire la dynamique d'imbibition dans le cas où la hauteur des piliers est faible devant la taille caractéristique de l'îlot et que le critère d'avancée du front d'imbition est vérifié, *i.e.* si $\chi > \chi_I$. Dans ce cas, le système gagne de l'énergie en s'étalant et en pénétrant progressivement le substrat. Comme nous l'avons vu dans la partie précédente où nous avons décrit le seuil de stabilité de l'état W , la dynamique d'imbibition est scindée en deux phases. Premièrement, l'îlot s'étale en restant dans un état de W , *i.e.* sans film. Deuxièmement, un état où coexiste un îlot et un film apparaît jusqu'à la disparition totale de l'îlot, *i.e.* lorsque le film a complètement recouvert le substrat. Le temps caractéristique de la première phase est nettement plus court que celui de la deuxième phase. Pour cette raison, nous allons nous intéresser à la dynamique de la deuxième phase où l'îlot, initialement en état W , coexiste avec le film d'imbibition et montrer qu'il existe deux régimes différents en fonction de la distance entre les piliers $\tilde{\ell}_p$, voir Fig. III.5.

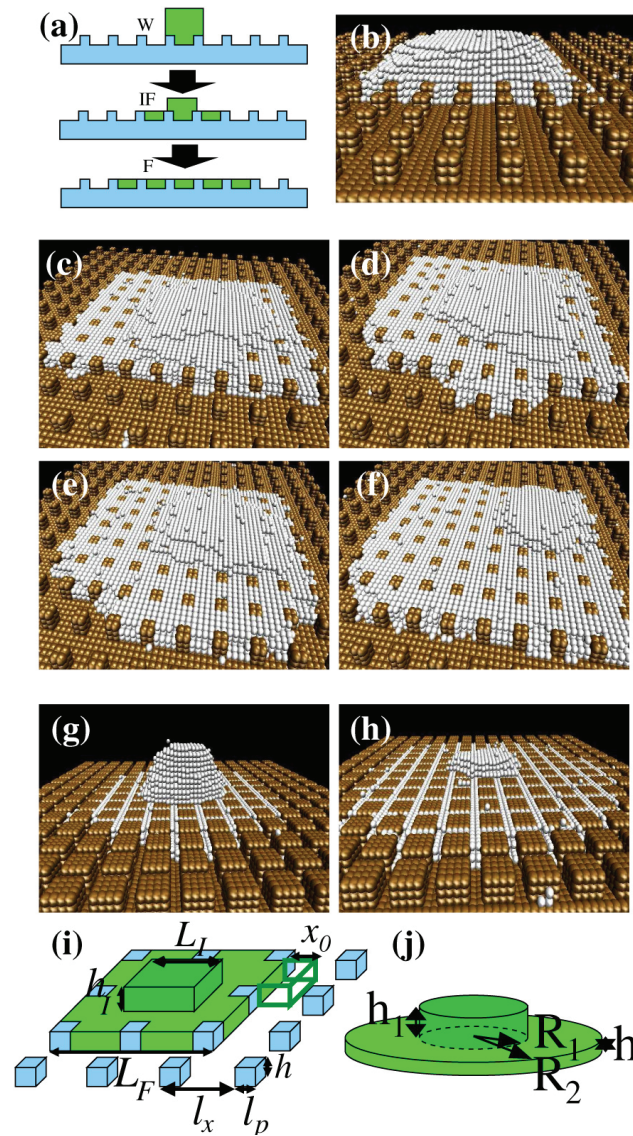


FIGURE III.5 – (a) Séquence des états observés durant la dynamique d'imbibition : W, IF et F. (b-f) Images KMC correspondant au premier régime, grand gap, gouverné par la nucléation avec $\ell_p = 2$. (g-h) Images KMC correspondant au second régime, faible gap, gouverné par la diffusion avec $\ell_p = 4$. (i) Schéma du premier régime. (j) Schéma du second régime. Voir [50].

III.4.1 Dynamique limitée par la nucléation : grande distance entre les piliers

Lorsque la distance entre les piliers $\tilde{\ell}_p = \ell_x - \ell_p$ est grande, pendant la dynamique d'imbibition le film conserve une forme carrée correspondant à la géométrie du substrat et l'îlot au-dessus du film est très étalé, voir Fig. III.5(b-f). Dans ce régime, chaque étape de la dynamique correspond à l'avancée du front d'imbibition d'une rangée de piliers à la suivante. L'avancée du front suit toujours la même séquence d'évènements. Premièrement, une faible perturbation localisée au bord du film forme un noyau permettant au film d'atteindre localement une rangée de piliers voisine. Ensuite, un processus très rapide débutant à partir de ce noyau permet au film entier de se propager jusqu'à la rangée voisine de piliers. Etant donné que le temps nécessaire pour créer un noyau est nettement plus grand que le temps correspondant à la propagation du film jusqu'à la rangée voisine, on en déduit que le mouvement du front d'imbibition est contrôlé par le premier évènement de nucléation, voir Fig. III.7(a). En considérant un noyau entre quatre piliers avec une longueur x_0 , voir Fig. III.5(i), et dans l'approximation où le volume du noyau est très inférieur au volume de l'îlot, nous pouvons estimer la barrière de nucléation correspondant à la valeur maximale de $x_0 = \tilde{\ell}_p \equiv \ell_x - \ell_p$:

$$\frac{E_4}{\gamma_{100}} = 2\tilde{\ell}_p \left(\tilde{\ell}_p(1 - \chi) + h - \frac{2h\tilde{\ell}_p}{L_*} \right), \quad (\text{III.16})$$

avec $L_* = L_F$ dans l'état W et $L_* = L_I$ dans l'état IF. A partir de la barrière de nucléation (III.16), dans le cadre de la théorie classique de la nucléation, on peut calculer le taux de nucléation \mathcal{J} d'un noyau de longueur $\tilde{\ell}_p = \ell_x - \ell_p$

$$\mathcal{J} = 4(n - 1)\tilde{\ell}_p D C_{eq} \exp\left(-\frac{E_4}{k_B T}\right), \quad (\text{III.17})$$

avec C_{eq} la concentration des adatoms à l'équilibre et D le coefficient de diffusion à la surface du film. Etant donné que le critère d'avancement du film implique une valeur de χ proche de 1, il n'y a, a priori, pas de différence notable entre la fréquence de saut des adatoms sur le film et à la surface des piliers. De ce fait, on peut remplacer D par le coefficient de diffusion des adatoms le long des facettes (100) ce qui donne $D \approx a^2 \nu_0 \exp(-J_1(1 + 4\zeta)/(k_B T))$. De plus, en écrivant le bilan détaillé au niveau d'un cran on obtient que $C_{eq} = \exp(-2J_1(1 + \zeta)/(k_B T))$. Sur la Fig. III.6(b), on représente le temps de nucléation moyen d'un noyau pour $\ell_p = 2$ et avec $n_p = (n_x + n_y)/2$ où n_x et n_y correspondent au nombre de piliers recouvert par le film dans les directions x et y . A partir des temps de nucléation $1/\mathcal{J}$ issue des simulations KMC, on peut extraire une barrière de nucléation effective en utilisant (III.17), voir Fig. III.6(a). On constate que, en raison du poids exponentiel intervenant dans l'expression du taux de nucléation, il existe un écart important entre les points KMC et le modèle correspondant aux équations (III.16) et (III.17). Cet écart diminue lorsqu'on prend en compte les facettes (110) dans le modèle.

Notons que la contribution dominante de E_4 est le terme en $2\gamma_{100}\tilde{\ell}_p h$. Si h est de l'ordre du nanomètre, le bord du noyau peut être considéré comme un assemblage de n_h marches atomiques et $\gamma_{100}h = \gamma_s n_h$, avec γ_s l'énergie libre d'une marche atomique. Pour des valeurs typiques de $\gamma_s \sim 0.1 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ et $k_B T = 0.1 \text{ eV}$ on trouve que $E_4/k_B T < 30$. De plus, le temps moyen de nucléation \mathcal{J}^{-1} d'un noyau dépend exponentiellement de E_4 , qui lui-même dépend linéairement de la distance entre les piliers $\tilde{\ell}_p$, de ce fait la dynamique d'imbibition ralentit lorsque $\tilde{\ell}_p$ augmente. Cela indique que, en raison de la dépendance exponentielle en E_4 apparaissant dans le taux de nucléation, pour que la nucléation soit observable sur des temps raisonnables, il faut que h et $\tilde{\ell}_p$ ne dépassent pas quelques nanomètres. De

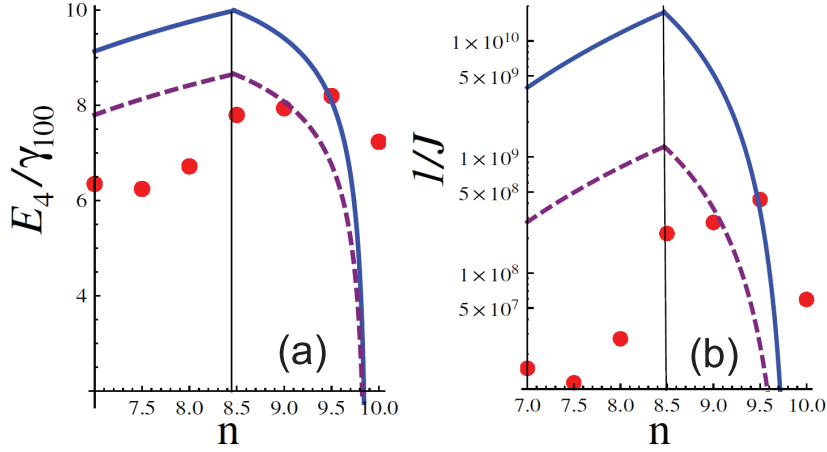


FIGURE III.6 – (a) Barrière de nucléation E_4 et (b) temps de nucléation d'un noyau de taille $\tilde{\ell}_p = \ell_x - \ell_p$ en fonction de $n_p = n$ pour $\ell_p = 2$. Les courbes bleues correspondent au modèle analytique (III.16) et (III.17), les courbes en pointillés prennent en compte la correction due aux facettes (110) et les points rouges sont issus des simulations KMC. Voir [50].

tels substrats, où $\tilde{\ell}_p \sim 10 \text{ nm}$, peuvent être obtenus soit par auto-assemblage durant la croissance [95], soit en utilisant des films moléculaires [23] ou encore par des techniques de lithographie par FIB [58].

III.4.2 Dynamique limitée par la diffusion : faible distance entre les piliers

Inversement, lorsque la distance entre les piliers est petite, le film semble isotrope et possède une forme presque circulaire pendant la dynamique d'imbibition. De même, l'îlot semble isotropique et montre une forte rugosité, voir Fig. III.5(g-h). Afin de décrire la dynamique du second régime, considérons un modèle simplifié axisymétrique, voir Fig. III.5(j), où les atomes diffusent entre l'îlot central et le bord du film. On suppose encore une fois que l'îlot relaxe instantanément vers sa forme d'équilibre. Les potentiels chimiques locaux proches du haut de l'îlot et du bord du film s'écrivent

$$\begin{cases} \mu_1 = \frac{2\gamma_{av}\Omega}{R_1}, \\ \mu_2 = \frac{2\gamma_{av}\Omega(\chi_I - \chi)}{h(2\chi_I - 1)}. \end{cases} \quad (\text{III.18})$$

En supposant un équilibre local entre le bord du film et le bord de l'îlot, on obtient que $C|_{r=R_i} \approx C_{eq}(1 + \mu_i/(k_B T))$ pour $i = 1, 2$. Dans l'approximation quasistatique, l'équation de diffusion des atomes mobiles au-dessus du film et de l'îlot s'écrit $D\nabla^2 C = 0$. Puis, finalement, en imposant la conservation de la masse on obtient

$$\partial_t V_i = (-1)^{i+1} 2\pi\Omega R_i D \partial_r C|_{r=R_i}, \quad (\text{III.19})$$

avec $i = 1, 2$ et V_1 et V_2 le volume de l'îlot et du film. Dans le régime intermédiaire où le volume de l'îlot est plus petit que le volume du film, i.e $V_1 = \pi R_1^2 h_1 \ll V$ et pour $|\mu_1| \ll |\mu_2|$, on obtient que l'évolution de la surface du film $A_2 = \pi R_2^2$ obéit à

$$A_2 \left(1 - \ln \left[\frac{v^{-3/2} \mathcal{A}_2}{2\pi\alpha^2(1 - \chi)} \right] \right) = \frac{3\pi\mu_2\Omega DC_{eq}(t_0 - t)}{2k_B T}. \quad (\text{III.20})$$

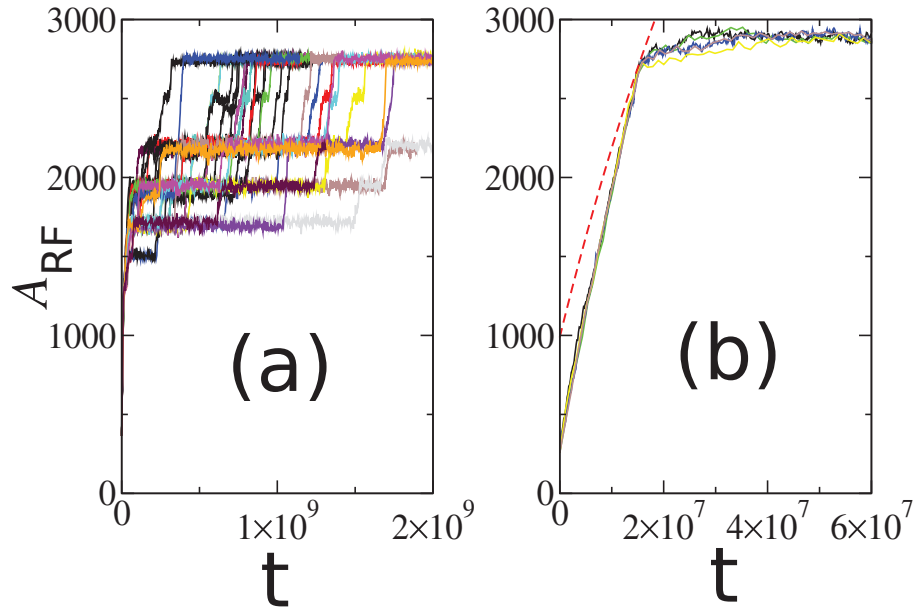


FIGURE III.7 – Aire de contact entre le film et le substrat en excluant les piliers $A_{RF} = (1 - \alpha^2)A_F$, avec A_F la surface du film, en fonction du temps dans le régime 1 (a) avec $\ell_p = 2$ et (b) dans le régime 2 avec $\ell_p = 4$. La courbe rouge en pointillés dans le régime 2 correspond à l'équation (III.20) du modèle. Le seul paramètre extérieur utilisé est le temps final de collapse t_0 . Voir [50].

Dans l'expression (III.20), $\mathcal{A}_2 = V - A_2 h(1 - \alpha^2)$, $v = V/((1 - \alpha^2)\pi h)$ et t_0 est le temps de collapse à partir duquel l'îlot disparaît. On trouve donc que la surface du film A_2 dépend linéairement du temps aux corrections logarithmiques près. Ce comportement est en bon accord avec les simulations KMC, voir Fig. III.7(b), ce qui confirme que la dynamique du second régime est limitée par la diffusion des adatoms sur le film.

III.5 Collapse de l'effet Lotus : transition $CB \rightarrow W$

Jusqu'à présent, nous avons décrit la dynamique de la transition de l'état W vers l'état I lorsque $\chi > \chi_I$ et quand la hauteur des piliers était nettement plus petite que la taille caractéristique de l'îlot. Dans cette partie, nous allons décrire la dynamique de la transition de l'état CB pinned state vers un état de W dans le cas de figure où la hauteur des piliers ℓ_{pz} est significativement plus grande que la taille caractéristique de l'îlot, voir Fig. III.8. Outre l'étude statique de la stabilité, une compréhension de la dynamique de la transition de l'état CB vers l'état W est cruciale pour accéder à la limite de validité de la croissance de cristaux à la surface de substrats nanopatternés. Nous avons vu qu'un état CB pouvait exister sous trois formes : inner, pinned et outer states ayant des seuils de stabilité différents donnés par (III.7).

Lorsque les piliers sont suffisamment hauts et que $\chi > \chi_c$, la dynamique peut être divisée en deux phases. Durant la première phase, l'îlot s'empale irréversiblement dans le réseau de piliers jusqu'à ce que les piliers traversent l'îlot de part en part, *i.e.* lorsque que la facette supérieure de l'îlot a atteint le haut de piliers. Ensuite, durant la seconde phase, l'îlot suit un mouvement Brownien le long des piliers jusqu'à atteindre le substrat où il se "colle" irréversiblement ce qui correspond à la fin de la dynamique. Commençons par décrire la première phase.

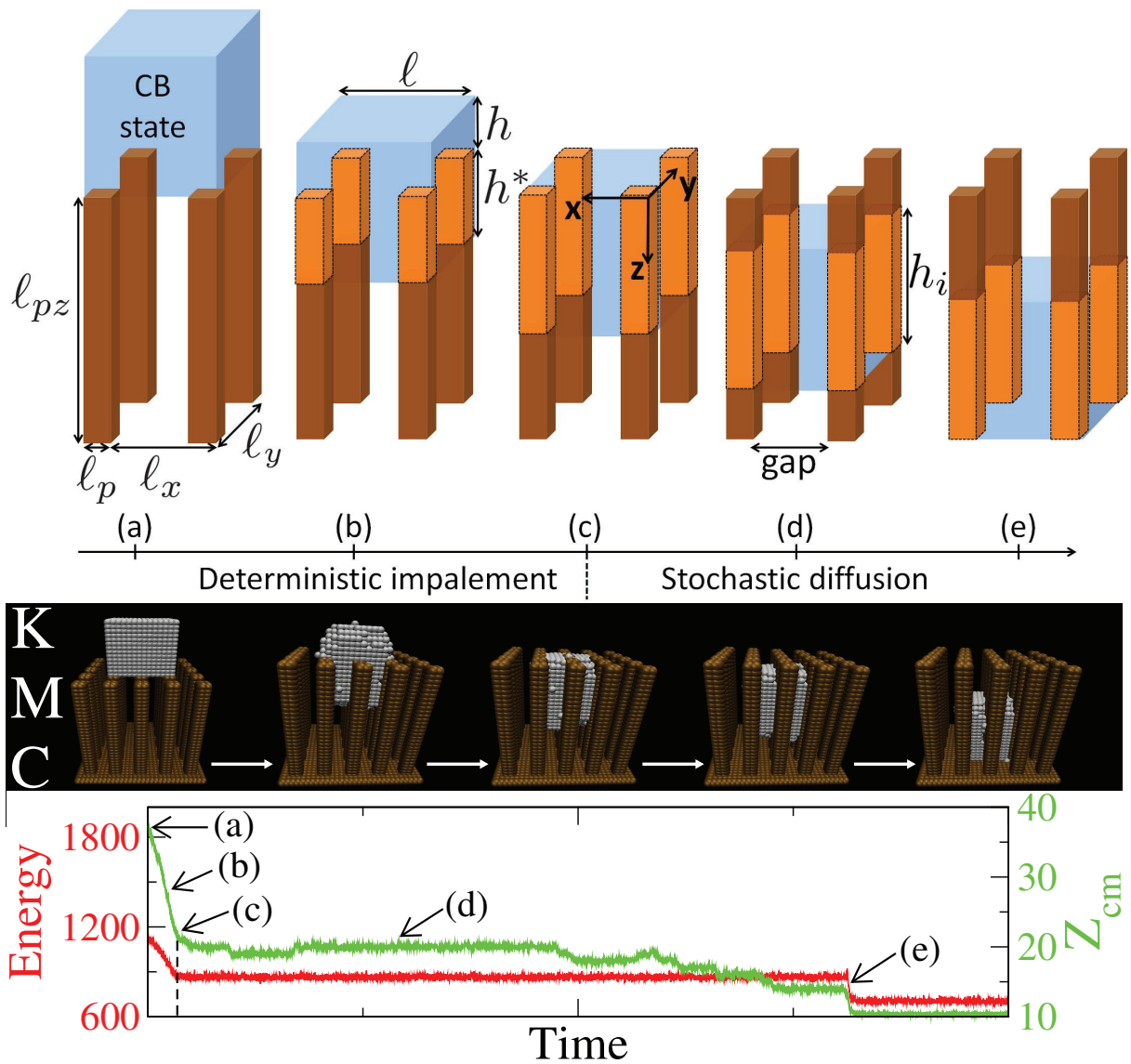


FIGURE III.8 – Schéma de la dynamique d'un cristal solide déposé sur des nanopiliers pour $\chi = 0.7 > \chi_c = 0.357$. (a) L'îlot est initialement au-dessus des piliers dans un état CB avec $h = h_0$ et $h^* = 0$. (b) Durant l'empalement h diminue et inversement h^* augmente. Le temps d'empalement total est noté \mathcal{T}_c . (c) Fin de l'empalement correspondant à $h = 0$ et $h^* = h_i$. (d) Diffusion aléatoire de l'îlot le long de l'axe z pendant le temps \mathcal{T}_d . (e) Fin de la diffusion, l'îlot atteint le fond du substrat pour $h^* = l_{pz}$. L'énergie de surface totale et la position du centre de masse de l'îlot Z_{cm} sont tracées en fonction du temps.

III.5.1 1^{ère} phase : Modèle analytique de l'empalement irréversible

Considérons un îlot cubique de volume $V = ((n_p - 1)\ell_x + \ell_p)^3$ en état pinned CB sur $n_p \times n_p$ piliers. Lorsque $\chi > \chi_c$, l'îlot s'empale spontanément dans les piliers. Cet empalement se produit par un flux de matière migrant de la facette supérieure repérée par $z = -h$ vers la facette inférieure repérée par $z = h^*$. Remarquons que l'axe z est dirigé vers le bas. Le flux de matière est dirigé par la différence de potentiel chimique $\Delta\mu = \mu(z = -h) - \mu(z = h^*)$.

Durant l'empalement, dans l'état pinned, la largeur de l'îlot $\ell = (n_p - 1)\ell_x + \ell_p$ est constante. De ce fait, le seul degré de liberté est la hauteur h (ou h^*) définie sur la Fig. III.8(b).

Afin de simplifier les équations, comme précédemment, nous pouvons nous placer dans l'approximation où $\zeta = T = 0$.

Dans ce cas, pour un îlot de $N = V/\Omega$ avec Ω le volume atomique, on peut calculer le potentiel chimique local à partir de la variation de l'énergie libre de surface $\mu = (\partial F/\partial h)/(\partial N/\partial h)$. On obtient en $z = -h$ et pour $z = h^*$,

$$\begin{cases} \mu(-h) = 4\frac{\gamma_{av}\Omega}{\ell}, \\ \mu(h^*) = 4\gamma_{av}\Omega\frac{\ell - n_p\ell_p + n_p(n_p-1)(1-2\chi)\ell_p}{\ell^2 - n_p^2\ell_p^2}. \end{cases} \quad (\text{III.21})$$

Le seuil de stabilité est obtenu en résolvant l'équation $\Delta\mu = 0$ ce qui donne la valeur critique du coefficient de mouillage

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\ell_x - \ell_p}{(n_p - 1)\ell_x + \ell_p} \right), \quad (\text{III.22})$$

au-dessus de laquelle l'empalement se produit⁵. En prenant la limite des grands cristaux avec $n_p \gg 1$ on trouve que $\chi_c = 0.5$, tandis que pour des îlots de plus petite taille $\chi < 0.5$.

En supposant que la cinétique d'attachement et de détachement des adatoms au niveau de la facette inférieure et supérieure est suffisamment rapide pour qu'un équilibre local soit atteint, on peut définir la concentration locale d'atomes en $z = -h$ et $z = h^*$

$$\begin{cases} C(-h) = C_{eq} \exp(\mu(h)/k_B T), \\ C(h^*) = C_{eq} \exp(\mu(h^*)/k_B T). \end{cases} \quad (\text{III.23})$$

En écrivant le bilan détaillé entre les adatoms et un cran (kink site), $\nu_{kink} = C_{eq} D_{ad}$, où $\nu_{kink} = \nu_0 \exp((3J_1 + 6J_2)/k_B T)$ est le taux de détachement d'atomes au niveau d'un cran et $D_{ad} = \nu_0 \exp((J_1 + 4J_2)/k_B T)$ la constante de diffusion d'un adatome, on obtient que

$$C_{eq} = \exp\left(-\frac{2J_1}{k_B T}(1 + \zeta)\right). \quad (\text{III.24})$$

On trouve donc, dans le cas où $J_2 = 0$ (*i.e.* $\zeta = 0$), que $C_{eq} = \exp\left(-\frac{2J_1}{k_B T}\right)$. Afin d'obtenir l'évolution de la position des facettes inférieures et supérieures on doit au préalable décomposer l'îlot en deux régions (i) $-h < z < 0$ et (ii) $0 < z < h^*$. Les largeurs effectives sur lesquelles les adatoms diffusent dans ces deux régions sont (i) $W = 4\ell$ et (ii) $W_* = 4(\ell - n_p\ell_p)$. Le temps caractéristique nécessaire à un atome pour parcourir une longueur L est approximativement $\tau_d \sim L^2/D$. Lorsque $\tau_d \ll \tau_m$, où τ_m correspond au temps typique correspondant à un changement de la morphologie de l'îlot tel que la création d'une nouvelle facette, on peut se placer dans l'approximation quasi-statique où

5. Cette expression est indentique à celle trouvée pour l'état pinned donnée en (III.7).

$\partial_t C(z, t) \approx 0$. Dans ce cas, l'équation à laquelle obéit la concentration des adatoms s'écrit $D_{ad}\partial_{zz}C(z, t) = 0$ dans les zones (i) and (ii). La condition de continuité de la concentration $C(z, t)$ entre les deux régions s'écrit

$$C(z = 0^+, t) = C(z = 0^-, t). \quad (\text{III.25})$$

De plus, la conservation locale de la masse impose que le flux de matière le long de l'axe z est constant d'où

$$J_{2D}(t) = -WD_{ad}\partial_z C(z, t)|_{z<0} = -W_*D_{ad}\partial_z C(z, t)|_{z>0}. \quad (\text{III.26})$$

En utilisant (III.25) et (III.26) nous pouvons déterminer analytiquement le profil de $C(z, t)$. La conservation de la masse en $z = -h$ et $z = h^*$ donne

$$\begin{cases} \frac{dh^*}{dt} = \frac{\Omega}{S_*} J_{2D}(t), \\ \frac{dh}{dt} = -\frac{\Omega}{S} J_{2D}(t), \end{cases} \quad (\text{III.27})$$

avec $S = \ell^2$ et $S_* = \ell^2 - n_p^2 \ell_p^2$ les sections des surfaces de l'îlot dans les régions supérieures ($z < 0$) et inférieures ($z > 0$). La solution du système d'équation (III.27) s'écrit

$$h^*(t) = S \frac{(2\Gamma t + h_0^2 W_*^2)^{1/2} - W_* h_0}{SW - S_* W_*}, \quad (\text{III.28})$$

avec $h_0 = h(t = 0)$, $\Gamma = 2\Omega D_{ad} \Delta C W W_* \left(\frac{W}{S_*} - \frac{W_*}{S} \right)$ et $\Delta C = C(h^*) - C(-h)$.

L'expression de l'évolution de $h(t)$ s'obtient en utilisant la conservation du volume $h(t)S + h^*(t)S_* = h_0 S$. Finalement, on déduit le temps d'empalement \mathcal{T}_c en résolvant l'équation $h(\mathcal{T}_c) = 0$ ce qui donne

$$\mathcal{T}_c = \frac{h_0^2 \ell}{16\Omega D_{ad} \Delta C} \left(1 + \frac{1}{(1 - \phi)^2 (1 + \phi)} \right), \quad (\text{III.29})$$

avec $\phi = n_p \ell_p / \ell$ la racine carrée de la fraction volumique occupée par les piliers lorsque l'îlot est complètement empalé. Lorsque χ est proche du seuil de stabilité on observe un ralentissement critique de la dynamique et le temps d'empalement diverge comme $\mathcal{T}_c \sim (\chi - \chi_c)^{-1}$. Ce résultat est similaire au ralentissement critique observé proche des transitions de phase.

III.5.2 1^{ère} phase : Résultats KMC à $\zeta = 0.2$ et $k_B T / J_1 = 0.5$

Afin de vérifier le modèle analytique présenté ci-dessus, nous simulons l'empalement d'un îlot de $N = 2774$ initialement déposé dans un état CB sur 2×2 et 3×3 piliers de largeurs $\ell_p = 2$. On choisit un substrat ayant une périodicité latérale $\ell_x = \ell_y = 6$.

L'évolution de la position de la facette inférieure h^* et l'écart type sont tracés sur la Fig. III.9. Les barres d'erreur montrent que les fluctuations de h^* diminuent à mesure que χ s'éloigne de χ_c .

Les résultats KMC montrent que l'empalement semble plus lent comparé au résultat analytique (III.28). Le décalage entre les points issus des simulations KMC et la loi analytique peut s'expliquer par différents processus au niveau des surfaces. Par exemple le fait que le modèle analytique ne prend pas en compte les facettes (110) et (111) et ne décrit pas microscopiquement la nucléation d'une couche atomique au niveau des facettes supérieures et inférieures, de même il se peut que la cinétique ne soit pas instantanée au niveau des facettes ou encore que le coefficient de diffusion diffère légèrement de celui

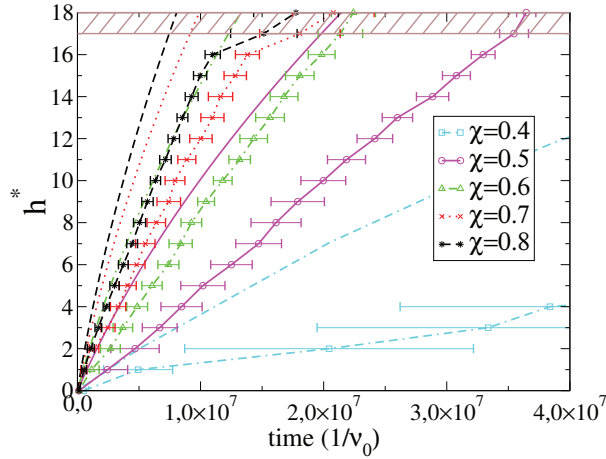


FIGURE III.9 – Simulation KMC (symboles) donnant la dynamique d’empalement d’un îlot solide de $N = 2744$ atomes. Les symboles et les barres d’erreur sont obtenus en faisant une moyenne sur 5 simulations. Les courbes correspondent à (III.28) sans variable ajustable. Paramètres de simulation : $k_B T/J_1 = 0.5$, $\zeta = 0.2$, $\ell_x = \ell_y = 6$, $\ell_p = 2$, $n_p = 3$ correspondant à $\chi_c = 0.357$. La zone achurée indique la fin de l’empalement.

calculé. Néanmoins, le comportement de l’empalement est bien décrit qualitativement, *i.e.* la vitesse de descente de l’îlot à l’intérieur des piliers augmente lorsque χ augmente.

La fin du collapse correspond à l’état où la facette supérieure de l’îlot a atteint le haut des piliers ou encore lorsque $h_* = h_i$, avec h_i la hauteur de l’îlot complètement empalé, voir Fig. III.10. Pour un îlot de $N = 2774$ avec des arrêtes aiguës entre les facettes (100), *i.e.* $\zeta = 0$, on trouve que $h_i \approx 17^6$. Remarquons que l’îlot reste en état pinned durant la majorité de l’empalement. Pendant les dernières étapes de l’empalement, c’est-à-dire lorsque $h \sim 2a$, les couches restantes au-dessus des piliers se rétractent latéralement. Lorsque χ est élevé, ce processus s’accompagne d’un ralentissement de la dynamique de l’empalement comme l’indique la zone achurée sur la Fig. III.9. Cependant, comme ce processus met en jeu des échelles de temps courtes, il a une influence limitée sur la dynamique globale et peut être négligé.

Suivant cette dernière remarque, nous pouvons tracer le temps total d’empalement \mathcal{T}_c pour un îlot de $N = 8^3 = 512$ atomes sur 2×2 piliers et de $N = 14^3 = 2744$ atomes sur 3×3 piliers pour différentes valeurs de χ , voir Fig. III.10. Bien que le modèle analytique (III.29) sous-estime \mathcal{T}_c par rapport aux simulations KMC, il offre une bonne description du temps d’empalement.

III.5.3 2nd phase : Modèle analytique du mouvement Brownien

Durant l’empalement déterministe, l’îlot suit un gradient d’énergie provenant de la diminution d’énergie libre totale associée à une augmentation de l’aire de contact avec les piliers. Le flux de masse durant l’empalement est dû à la différence de potentiel chimique entre la facette supérieure et inférieure. Une fois l’empalement terminé, *i.e.* quand $h = 0$, l’îlot explore un paysage énergétique plat et diffuse verticalement le long des piliers entre deux bornes. La première, située en haut des piliers en $h = 0$, voir Fig. III.8(c), joue le rôle d’une borne réflexive assurée par une barrière d’énergie $\Delta E_{top} \approx 2n_p^2 \ell_p^2 \gamma_{av} (1 - \chi)$ correspondant à la transition $h = 0 \rightarrow h = -1$. En utilisant les ordres de grandeur utilisés

6. Un calcul plus rigoureux à $\zeta \neq 0$ prenant en compte les facettes (110) montre que h_i augmente lentement de 17 à 18 lorsque χ varie de 1 à 0.

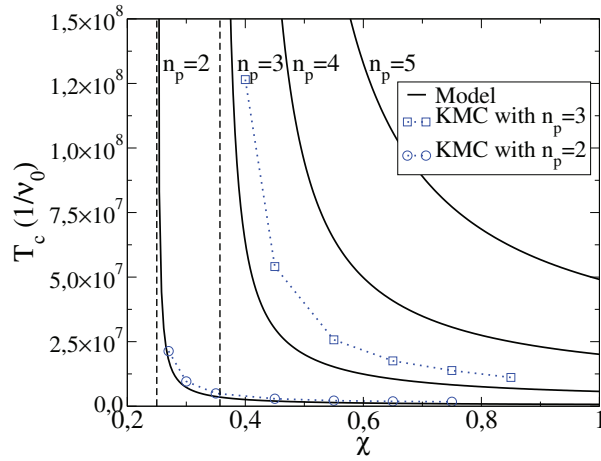


FIGURE III.10 – Simulations KMC (symboles) donnant le temps moyen de l'empalement irréversible \mathcal{T}_c . Les symboles sont obtenus en faisant une moyenne sur 5 simulations. Les courbes correspondent à (III.29) sans variable ajustable. Les lignes en pointillés représentent les valeurs critiques de χ_c au-delà desquelles l'empalement intervient, ici $\chi_c = 0.25$ et $\chi_c = 0.357$. Paramètres de simulation : $k_B T/J_1 = 0.5$, $\zeta = 0.2$, $\ell_x = \ell_y = 6$, $\ell_p = 2$.

dans nos simulations KMC nous pouvons estimer $\Delta E_{top} \sim 10^2(1 - \chi) \gg k_B T$ ce qui signifie que cette barrière ne peut pas être traversée par fluctuation thermique.

La deuxième borne, située au fond du substrat $h^* = \ell_{pz}$ Fig. III.8(e), est absorbante. En effet, la transition $h^* = \ell_{pz} - 1 \rightarrow \ell_{pz}$ correspond à un gain d'énergie pour le système égal à $\Delta E_{bot} \approx 2\chi\gamma_{av}S_* \gg k_B T$. De ce fait, lorsque l'îlot atteint le fond du substrat il reste irréversiblement bloqué.

Afin de décrire le mouvement de l'îlot durant la seconde phase, on considère un modèle discret de diffusion. La position de la facette supérieure est repérée par $z = na$ avec n un entier positif compris entre 0 et $\ell_{pz} - h_i$. Comme l'îlot possède une hauteur $h_i = \Omega N/S_*$ le long de l'axe z constante durant la diffusion, le seul degré de liberté macroscopique est la position du centre de masse de l'îlot, noté Z_{cm} . Pour simplifier les expressions, on redéfinit l'origine du temps $t \rightarrow t - \mathcal{T}_c$ de telle sorte que $t = 0$ corresponde à présent au début de la diffusion.

Comme h_i reste constant durant la diffusion nous pouvons traiter l'îlot comme une nanoparticule ponctuelle. Les taux de transition de l'îlot, correspondant à une variation de $Z_{cm} = \pm 1a$, sont égaux à $\gamma_n = \gamma$ partout excepté pour $n = 0$, γ_0 , où l'environnement énergétique est différent.

De plus, dans notre géométrie, le problème de diffusion n'est défini que pour $n \geq 0$, on peut cependant artificiellement étendre le domaine de diffusion pour $n \leq 0$ en supposant la symétrie $n \rightarrow -n$.

A présent, nous souhaitons obtenir l'équation de diffusion gouvernant l'évolution du centre de masse de l'îlot. Pour cela, nous cherchons à définir une équation maîtresse donnant l'évolution de la probabilité $P(z, t)$ que le centre de masse de l'îlot soit à la position z au temps t . Le formalisme de l'équation maîtresse est donné en annexe VII.6. Dans l'approximation Markovienne, nous pouvons écrire l'équation maîtresse discrète correspondant à notre système

$$\begin{cases} \partial_t P_n(t) = \gamma [P_{n+1}(t) + P_{n-1}(t) - 2P_n(t)] & \text{for } |n| \geq 2, \\ \partial_t P_1(t) = \gamma_0 P_0(t) + \gamma P_2(t) - 2\gamma P_1(t), \\ \partial_t P_{-1}(t) = \gamma_0 P_0(t) + \gamma P_{-2}(t) - 2\gamma P_{-1}(t), \\ \partial_t P_0(t) = \gamma P_1(t) + \gamma P_{-1}(t) - 2\gamma_0 P_0(t). \end{cases} \quad (\text{III.30})$$

On pose $\Delta_2 P_n(t) = P_{n+1}(t) + P_{n-1}(t) - 2P_n(t)$, ce qui nous permet de simplifier les expressions.

$$\begin{cases} \partial_t P_n(t) = \gamma \Delta_2 P_n(t) & \text{pour } |n| \geq 2, \\ \partial_t P_1(t) = \gamma \Delta_2 P_1(t) + (\gamma_0 - \gamma) P_0(t) & \text{pour } n = 1, \\ \partial_t P_{-1}(t) = \gamma \Delta_2 P_{-1}(t) + (\gamma_0 - \gamma) P_0(t) & \text{pour } n = -1, \\ \partial_t P_0(t) = \gamma \Delta_2 P_0(t) + 2(\gamma_0 - \gamma) P_0(t) & \text{pour } n = 0. \end{cases} \quad (\text{III.31})$$

En introduisant le delta de Kronecker δ_n et $\Delta_1 P_n(t) = P_{n+1}(t) - P_n(t)$, le système d'équation (III.31) devient,

$$\partial_t P_n(t) = \gamma \Delta_2 P_n(t) + (\gamma_0 - \gamma) [P_n(t) \Delta_2 \delta_n - 2\Delta_1 P_n(t) \Delta_1 \delta_n + \delta_n \Delta_2 P_n(t)]. \quad (\text{III.32})$$

En passant à la limite continue, c'est-à-dire $\Delta_2 = a^2 \partial_{zz}$ et $\delta_n = a \delta(z)$, on obtient finalement une équation aux dérivées partielles du deuxième ordre linéaire sur $P(x, t)$:

$$\partial_t P(z, t) = D_i \partial_{zz} P(z, t) + K_i [\delta''(z) P(z, t) - \delta(z) \partial_{zz} P(z, t)]. \quad (\text{III.33})$$

Dans l'expression (III.33), on a introduit le coefficient de diffusion du centre de masse de l'îlot $D_i = \gamma a^2$ indépendant de la position z et un coefficient cinétique $K_i = (\gamma_0 - \gamma) a^3$ prenant en compte la singularité en $n = 0$. Dans l'espace réciproque de Fourier l'équation (III.33) s'écrit

$$\partial_t P(q, t) = -D q^2 P(q, t) - K_i [2iq \int \frac{dq'}{2\pi} i q' P(q', t) + q^2 \int \frac{dq'}{2\pi} P(q', t)] \quad (\text{III.34})$$

avec q la variable duale de z .

Afin de résoudre l'équation de diffusion (III.34) supposons que les piliers sont suffisamment longs de telle sorte que nous pouvons négliger l'existence de la borne absorbante. Lorsque le coefficient cinétique K_i est faible on peut résoudre (III.34) par perturbation. Dans l'espace réciproque de Fourier $P(q, t) = P^0(q, t) + K_i P^1(q, t)$

A l'ordre 0, on retrouve l'équation de diffusion pour un mouvement Brownien à une dimension,

$$\partial_t P^0(q, t) = -D_i q^2 P^0(q, t). \quad (\text{III.35})$$

En prenant la condition de normalisation $\int dz P(z, t) = \int dz P^0(z, t) + K_i P^1(z, t) = 1$, nous trouvons comme solution

$$P^0(q, t) = \frac{1}{2\pi} e^{-D_i q^2 t}. \quad (\text{III.36})$$

En repassant dans l'espace direct,

$$P^0(z, t) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi}{D_i t}} e^{-z^2/4D_i t}. \quad (\text{III.37})$$

A l'ordre 1, on a

$$\partial_t P^1(q, t) = -D_i q^2 P^1(q, t) - K_i q^2 \int \frac{dq'}{2\pi} P^0(q', t), \quad (\text{III.38})$$

que l'on peut réécrire sous la forme,

$$\partial_t P^1(q, t) = -D_i q^2 P^1(q, t) - K_i q^2 \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi}{D_i t}} \frac{1}{2\pi}. \quad (\text{III.39})$$

En résolvant cette équation, nous obtenons,

$$P^1(q, t) = -K_i q^2 \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi}{D_i}} \frac{1}{2\pi} \int_0^t dt' \frac{\exp(q^2 D_i t')}{\sqrt{t'}}. \quad (\text{III.40})$$

En repassant dans l'espace direct, $P^1(z, t)$ s'écrit :

$$P^1(z, t) = \frac{-K_i \frac{1}{2\pi}}{8D_i^2} \int_0^t dt' \frac{e^{-\frac{z^2}{4D_i(t-t')}}}{t'^{1/2}(t-t')^{3/2}} \left(2 - \frac{z^2}{D_i(t-t')} \right). \quad (\text{III.41})$$

Finalement, avec la condition initiale $P(z, t = 0) = \delta(z)$, la solution de (III.33) au premier ordre en K_i s'écrit

$$P(z, t) = \frac{1}{(4\pi D t)^{1/2}} e^{-z^2/4D_i t} - \frac{K_i}{16\pi D_i^2} \int_0^t dt' \frac{e^{-z^2/[4D_i(t-t')]} }{t'^{1/2}(t-t')^{3/2}} \left(2 - \frac{z^2}{D_i(t-t')} \right). \quad (\text{III.42})$$

A partir de l'expression de $P(z, t)$, on peut calculer la valeur moyenne $\langle |z(t)| \rangle$ et la valeur quadratique moyenne $\langle z(t)^2 \rangle$ de la position du centre de masse de l'îlot :

$$\langle |z(t)| \rangle \approx \int_{-\infty}^{+\infty} |z| P(z, t) dz = \left(\frac{4D_i t}{\pi} \right)^{1/2} + \frac{K_i}{2D_i}, \quad (\text{III.43})$$

$$\langle z(t)^2 \rangle \approx \int_{-\infty}^{+\infty} z^2 P(z, t) dz = 2D_i t + K_i \left(\frac{t}{\pi D_i} \right)^{1/2}. \quad (\text{III.44})$$

On voit que la prise en compte de la singularité en $n = 0$ introduit une correction par rapport à la solution de l'équation de diffusion 1D avec $K_i = 0$. Dans le cas de la valeur moyenne de la valeur absolue de la position, cela revient à réaliser une translation sur l'axe des ordonnées. Pour la position quadratique moyenne une correction à l'ordre $t^{1/2}$ apparaît.

Notons que la solution obtenue par perturbation devient invalide à temps courts, *i.e.* $t \leq K_i^2/D_i^3$. C'est pourquoi, en principe, les résultats (III.43) et (III.44) ne peuvent être comparés aux simulations KMC qu'à temps longs, *i.e.* pour $t \gg K_i^2/D_i^3$.

A présent, en supposant D_i et K_i connus, nous pouvons calculer le temps moyen \mathcal{T}_d pendant lequel l'îlot diffuse dans le réseau de piliers avant d'atteindre la borne absorbante correspondant au fond du substrat Fig. III.8(e). Ce problème est bien connu et revient à calculer un temps de premier passage [153]. Considérons le cas général d'une particule diffusant sur un axe entre une borne absorbante, notée A et une borne réfléchissante, notée R . En discrétisant l'espace, on repère la position de la particule par l'entier n avec $R < n < A$. En appelant les taux de transition vers la gauche g_n et vers la droite r_n , les probabilités $P_n(t)$ que la particule se trouve à la position n au temps t obéissent à l'équation maîtresse,

$$\partial_t P_n(t) = r_{n-1} P_{n-1}(t) + g_{n+1} P_{n+1}(t) - (g_n + r_n) P_n(t). \quad (\text{III.45})$$

Les taux de transition s'écrivent,

$$\begin{cases} r_R = \gamma_0 \text{ et } g_R = 0 \text{ pour } n = R, \\ r_A = g_A = 0 \text{ pour } n = A, \\ \gamma = r_n = g_n \text{ pour } R + 1 < n < A - 1. \end{cases} \quad (\text{III.46})$$

Soit $T_{A,R}$ le temps moyen nécessaire à l'îlot pour atteindre la borne A en partant de la borne R , l'expression $T_{A,R}$ en fonction des taux de transition est,

$$T_{A,R} = \sum_{i=R}^{A-1} \sum_{j=R}^i \left(\frac{\prod_{k=j+1}^i g_k}{\prod_{k=j}^i r_k} \right) = \sum_{i=R}^{A-1} \left(\frac{1}{\gamma_0} + \sum_{j=R+1}^i \frac{1}{\gamma} \right). \quad (\text{III.47})$$

En revenant à notre cas, *i.e.* pour un îlot diffusant entre le haut des piliers et le fond du substrat, en discrétisant de nouveau l'axe z , ce temps de premier passage s'écrit

$$\mathcal{T}_d = \sum_{i=h_i}^{\ell_{pz}-1} \left(\frac{1}{\gamma_0} + \sum_{j=h_i+1}^i \frac{1}{\gamma} \right) = \frac{\ell_{pz} - h_i}{2} \left(\frac{2a^2}{K_i + aD_i} + \frac{(\ell_{pz} - h_i - a)}{D_i} \right). \quad (\text{III.48})$$

Ce résultat montre que, comme on pouvait s'y attendre intuitivement, le temps de diffusion \mathcal{T}_d diminue lorsque le coefficient de diffusion D_i augmente et lorsque le coefficient cinétique K_i est positif.

III.5.4 2nd phase : Résultats KMC à $\zeta = 0.2$ et $k_B T / J_1 = 0.5$

Commençons par placer un îlot dans une configuration telle que son centre de masse Z_{cm} corresponde au centre des piliers défini comme la nouvelle origine spatiale. En prenant des piliers suffisamment grands, cette condition initiale permet de ne pas prendre en compte l'effet de la borne réfléchive sur la diffusion de l'îlot. Les courbes de l'évolution de la position de Z_{cm} sont données sur la Fig. III.11. On observe que le comportement de Z_{cm} en fonction du temps dépend fortement du doublet de paramètres : nombre d'atomes N et coefficient de mouillage χ . Par exemple, lorsque $N = 871$ et $\chi = 0.7$, on observe une série de paliers traduisant un comportement faiblement diffusif. En diminuant le nombre d'atomes $N = 830$ et en gardant $\chi = 0.7$, ces paliers disparaissent complètement et la diffusion est nettement plus rapide. Le même phénomène, en l'absence de paliers, est aussi observé pour $N = 830$ et $N = 871$ à $\chi = 0.3$.

Ce résultat suggère donc un comportement non trivial du coefficient de diffusion en fonction de N et χ . Pour une meilleure compréhension de la phase de diffusion, il est donc nécessaire d'extraire des simulations KMC la valeur du coefficient de diffusion D_i en fonction N et χ . Pour cela, nous avons utilisé trois méthodes différentes.

La première méthode consiste à réaliser un grand nombre de simulations relativement courtes avec les mêmes conditions initiales correspondant au début de la diffusion lorsque $h = 0$ (îlot en haut des piliers). Ainsi, seule la séquence de nombres aléatoires diffère d'une simulation à une autre. On enregistre la position du centre de masse en fonction du temps, le critère étant de prendre une fréquence d'échantillonnage suffisamment grande pour observer toute la dynamique et suffisamment petite pour décrire une transition d'une longueur atomique. Ensuite, en moyennant sur toutes les simulations, on obtient l'évolution moyenne de Z_{cm} puis de la position quadratique moyenne en fonction du temps. A partir de ces deux courbes on peut extraire la valeur du coefficient de diffusion D_i et du coefficient cinétique K_i en utilisant les relations (III.43) et (III.44). L'inconvénient de cette méthode est naturellement le temps d'exécution.

La deuxième méthode utilise une condition initiale où l'îlot est placé au milieu de piliers suffisamment grands (environ $\ell_{pz} = 80$ pour $N = 512$) de telle sorte que, pendant la

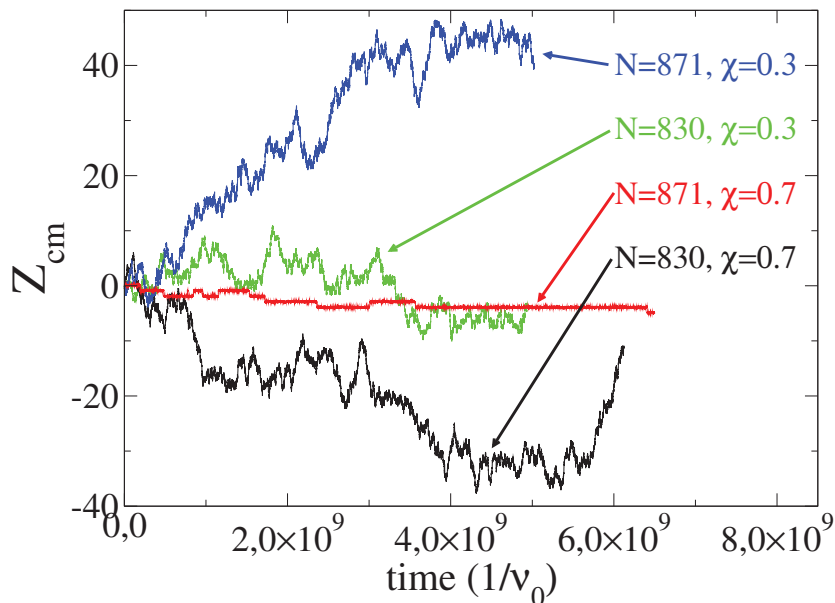


FIGURE III.11 – Exemple de l'évolution du centre de masse d'un îlot de $N = 871$ et $N = 830$ atomes. Quand $\chi = 0.7$, des paliers de diffusion apparaissent pour $N = 830$ et disparaissent pour $N = 871$. Pour $\chi = 0.3$, aucun palier n'est observé cependant et la diffusion est plus rapide pour $N = 871$ que pour $N = 830$. Paramètres de simulation : $k_B T / J_1 = 0.5$, $n_p = 2$, $\ell_x = \ell_y = 8$ et $\ell_p = 2$.

diffusion, l'îlot ne soit jamais en contact avec le fond du substrat ou le haut des piliers. Ensuite, on réalise une seule simulation mais nettement plus longue que celles de la première méthode. Puis, On enregistre la position de Z_{cm} M fois ce qui permet de calculer la fonction d'autocorrélation pour différents temps τ , où τ est pris comme un nombre entier de fois le temps moyen entre deux mesures :

$$\langle [z(t + \tau) - z(t)]^2 \rangle = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M (z(t_j + \tau) - z(t_j))^2 = 2D_i \tau. \quad (\text{III.49})$$

Dans ce cas, nous ne pouvons pas avoir accès au coefficient cinétique. En d'autres termes, il n'y a pas de correction due aux effets de bord. Le pas de temps τ est pris comme étant un nombre de fois entier le temps moyen entre deux mesures. La fonction d'autocorrélation (III.49) a un comportement linéaire à temps court ce qui nous permet d'obtenir le coefficient D_i . Notons que cette méthode impose d'effectuer une longue simulation et de réaliser un ajustement linéaire nous donnant D_i seulement pour les petits τ car en raison du manque de statistique pour les grands τ le comportement de la fonction d'autocorrélation devient inexploitable. Notons que l'autocorrélation et le déplacement carré moyen sont équivalents si et seulement si il y a invariance par translation.

La dernière méthode utilise une condition initiale similaire à la deuxième méthode. Cependant, plutôt que de calculer la fonction d'autocorrélation, on calcule directement le taux de transition du centre de masse de l'îlot γ , apparaissant dans (III.30), à partir du temps moyen τ_i mis par l'îlot pour effectuer une transition $Z_{cm} = \pm a$. Puis en utilisant la relation $\tau_i = (2\gamma)^{-1}$, on obtient finalement le coefficient de diffusion $D_i = \gamma a^2 = a^2 / (2\tau_i)$. Cette méthode est de loin la plus rapide car elle nécessite un nombre nettement plus faible de données. De plus, elle possède une interprétation microscopique directe. Cependant,

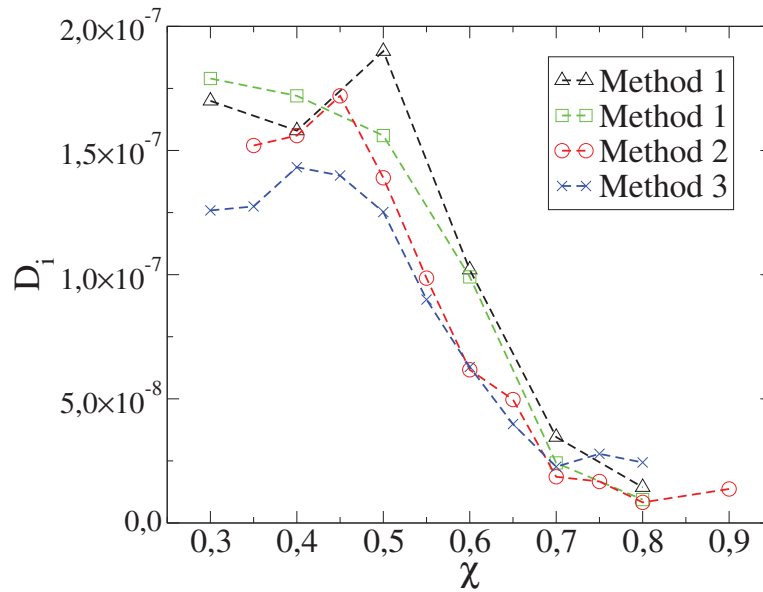


FIGURE III.12 – Coefficient de diffusion D_i en fonction de χ obtenu par les trois méthodes. Les triangles correspondent à la méthode 1 en utilisant la position moyenne (III.43) et les carrés à la méthode 1 avec la position quadratique moyenne (III.44). Paramètres de simulation : $k_B T/J_1 = 0.5$, $n_p = 2$, $\ell_x = \ell_y = 6$, $\ell_p = 2$ et $N = 512$.

elle est moins précise que les deux premières méthodes pour essentiellement deux raisons : (i) elle suppose qu'il n'existe pas de corrélation sur la dynamique de l'îlot à des échelles de temps plus grandes que le temps caractéristique correspondant au mouvement du centre de masse d'une distance atomique et (ii) la discrétisation de la position du centre de masse peut introduire des erreurs, dans ce cas il est nécessaire d'effectuer des moyennes glissantes sur la trajectoire de Z_{cm} afin d'éliminer les fluctuations rapides lorsque celles-ci sont supérieures à une distance atomique. Dans nos mesures nous avons effectué une moyenne glissante sur deux points voisins sur l'ensemble de la trajectoire.

La Fig. III.12 montre que ces trois méthodes donnent des résultats équivalents, on voit globalement que D_i diminue lorsque χ augmente à nombre d'atomes fixé $N = 512$.

En utilisant la méthode 3, nous pouvons extraire la valeur du coefficient de diffusion D_i pour une large gamme de doublets (N, χ) . Ces résultats sont présentés sur la Fig. III.13. Premièrement, nous constatons une décroissance monotone de D_i en fonction de N pour des valeurs de χ faibles. Au contraire, on observe de fortes oscillations de D_i en fonction de N pour des valeurs de χ élevées. La période de ces oscillations est égale au nombre $N_\ell = S_*/a^2$ présent dans une couche de l'îlot dans le plan perpendiculaire aux piliers. De plus, les positions des maxima et minima d'oscillation sont décalées vers les fortes valeurs de N lorsque χ augmente. Nous observons que les minima de D_i correspondent aux courbes de Z_{cm} faisant apparaître des paliers et inversement, les maxima comme les courbes sans palier vues sur la Fig. III.11 à $\chi = 0.7$. Ces paliers ne sont jamais observés lorsque χ est faible.

Ensuite, en utilisant la méthode 1, nous pouvons extraire la valeur du coefficient de diffusion K_i . Comme nous le discutons dans l'annexe VII.7, l'erreur statistique sur la position quadratique moyenne avec le nombre M de simulations croît linéairement avec le temps. Ainsi, la correction proportionnelle à K_i en $t^{1/2}$ donnée par (III.43) est toujours inférieure à l'erreur statistique à temps long. En combinant cette contrainte avec le critère

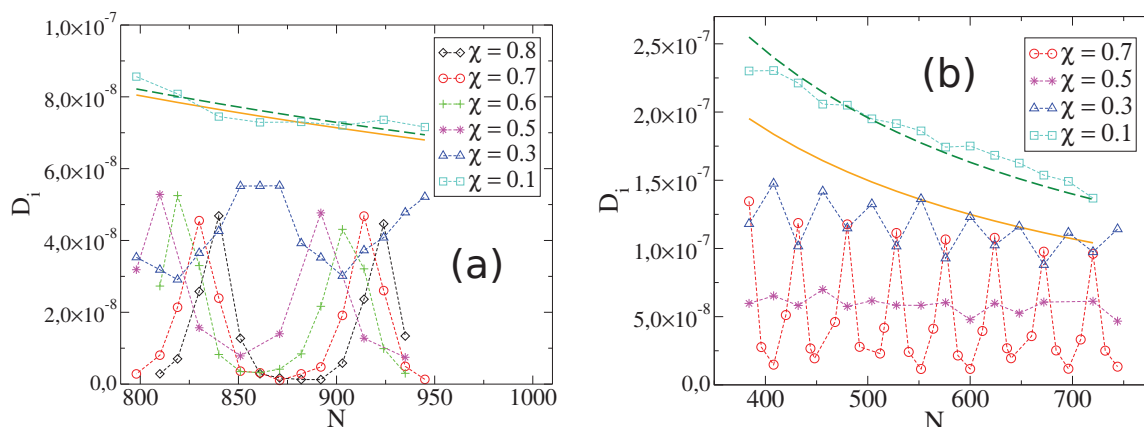


FIGURE III.13 – Evolution du coefficient de diffusion de l'îlot en fonction de N pour différentes valeurs de χ en utilisant la méthode 3 avec (a) $l_x = l_y = 8$ et (b) $l_x = l_y = 6$. Les courbes vertes en pointillés sont des "fits" estimations en $\sim 1/N$ des résultats KMC à $\chi = 0.1$ et les courbes oranges correspondent au modèle analytique (III.53). La périodicité dans le cas (b) est égale à $N_\ell = S_*/a^2 = 48$. Paramètres de simulation : $k_B T/J_1 = 0.5$, $n_p = 2$, and $\ell_p = 2$.

de validité de l'approche perturbative utilisée pour obtenir (III.44), on trouve que

$$\frac{K_i^2}{D_i^3} \ll t < \frac{M}{12\pi} \frac{K_i^2}{D_i^3}. \quad (\text{III.50})$$

Montrons à présent les résultats obtenus en moyennant sur $M = 90$ simulations, c'est-à-dire pour $M/12\pi \approx 2.4$. La fenêtre sur laquelle K_i peut être évaluée est étroite, il est donc difficile d'obtenir des valeurs précises de K_i . Par exemple, pour $l_x = 6$, $N = 512$ et $\chi = 0.7$, on trouve en utilisant l'encadrement (III.50) que $1.8 \times 10^9 \ll t < 4.8M \times 10^7$. Cependant, il est évident que des valeurs de K_i positives strictement supérieures à zéro interviennent dès que $\chi \geq 0.6$.

Comme nous pouvons le voir sur la Fig. III.14(a), les deux estimations à $\chi = 0.4$ en utilisant (III.44), avec et sans la correction proportionnelle à K_i sont difficilement distinguables. Au contraire, Fig. III.14(b) à $\chi = 0.7$ et 0.8 montre clairement une forte différence entre les deux estimations, ce qui signifie que pour des valeurs élevées de χ la correction doit être prise en compte.

Dans la suite, nous allons essayer de décrire plus précisément les comportements de D_i et de K_i que nous venons de présenter.

III.5.5 Coefficient de diffusion d'îlot D_i limité par la diffusion

Supposons que la diffusion de l'îlot le long des piliers soit limitée par la diffusion des adatoms le long des facettes latérales. Quand un adatome donné indexé par l'entier $j = 1, \dots, N_{ad}$ bouge d'une longueur $\Delta z_j = a$ le long de l'axe z sur les facettes latérales, il contribue à un déplacement du centre de masse de l'ensemble de l'îlot égal à $\Delta Z_{cm} = a/N$. Etant donné que le pas de temps typique correspondant au mouvement d'un adatome s'écrit $\Delta t = (2\nu_{ad}N_{ad})^{-1}$, avec ν_{ad} la fréquence de saut d'un adatome, le coefficient de diffusion de l'îlot le long de l'axe z est donné par

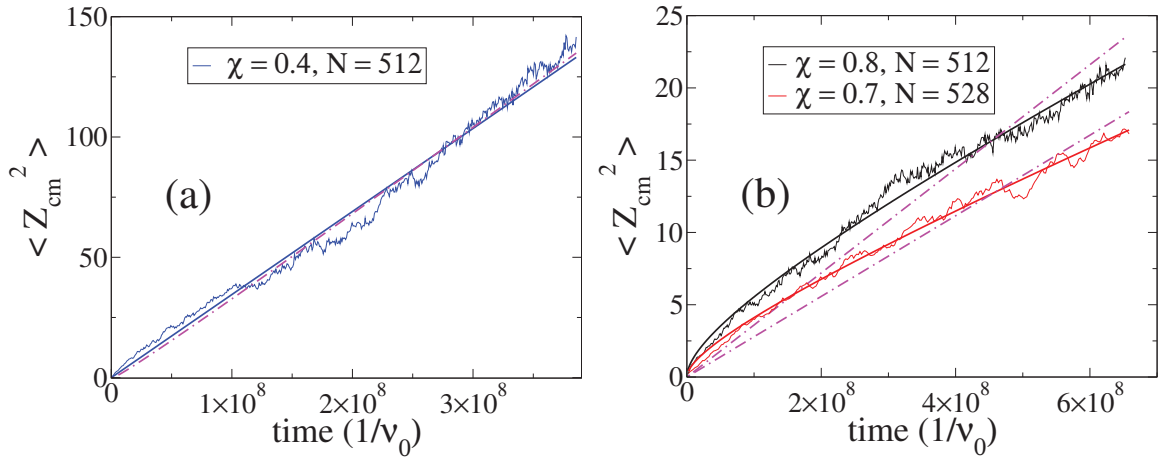


FIGURE III.14 – Position quadratique moyenne $\langle Z_{cm}^2 \rangle$ du centre de masse d'un îlot de $N = 512$ pour $\chi = 0.4$ (a) et $\chi = 0.8, 0.7$ (b). Les courbes pleines et en pointillés correspondent à une estimation de $\langle Z_{cm}^2 \rangle$ en utilisant la formule (III.44) avec et sans le coefficient cinétique K_i . Paramètres de simulation : $k_B T/J_1 = 0.5$, $\ell_x = \ell_y = 6$, $\zeta = 2$ et $\ell_p = 2$.

$$D_i = \frac{[\Delta Z_{cm}]^2}{2\Delta t} = \frac{a^2 \nu_{ad} N_{ad}}{N^2}. \quad (\text{III.51})$$

En introduisant la concentration des adatoms $C_{ad} = N_{ad}/\mathcal{A}$ où

$$\mathcal{A} = \frac{4\Omega(\ell_x - \ell_p)(n_p - 1)}{\ell^2 - n_p^2 \ell_p^2} N \quad (\text{III.52})$$

est la surface latérale apparente de l'îlot, on trouve :

$$D_i = \frac{4a^2\Omega(\ell_x - \ell_p)(n_p - 1)C_{ad}\nu_{ad}}{\ell^2 - n_p^2 \ell_p^2} \frac{1}{N}. \quad (\text{III.53})$$

On obtient finalement que $D_i \sim N^{-1}$ ce qui est en accord avec les simulations KMC à faible χ comme le montre les courbes oranges sur la Fig. III.13(a) et Fig. III.13(b).

Etant donné que l'îlot est à l'équilibre durant la diffusion, on s'attend à ce que $C_{ad} = C_{eq}$. Pour $\ell_x = 6$ et $\chi = 0.1$ un "fit" en $1/N$ des simulations KMC donne $D_i = 9.79 \times 10^{-5}/N$ et pour $\ell_x = 8$ et $\chi = 0.1$, $D_i = 6.56 \times 10^{-5}/N$.

Tandis qu'en utilisant (III.53), nous trouvons $D_i = 7.5 \times 10^{-5}/N$ et $D_i = 6.42 \times 10^{-5}/N$ respectivement. On en déduit donc que ce modèle basé sur la diffusion des adatoms est valide pour décrire le comportement de D_i à faible χ . Cependant, la relation (III.53) prédit que D_i doit être indépendant de χ et diminuer en $1/N$. On voit alors clairement que ce modèle ne permet pas de décrire la décroissance de D_i et les oscillations en fonction de N observées pour des valeurs de χ plus élevées. Dans la partie suivante, nous allons discuter qualitativement le comportement de D_i pour les valeurs de χ élevées.

III.5.6 Oscillations de D_i et régime limité par la nucléation

Pour des valeurs de χ élevées, nous avons vu que le coefficient de diffusion présentait des oscillations avec N . Ces oscillations ne sont pas décrites par le modèle basé sur la diffusion

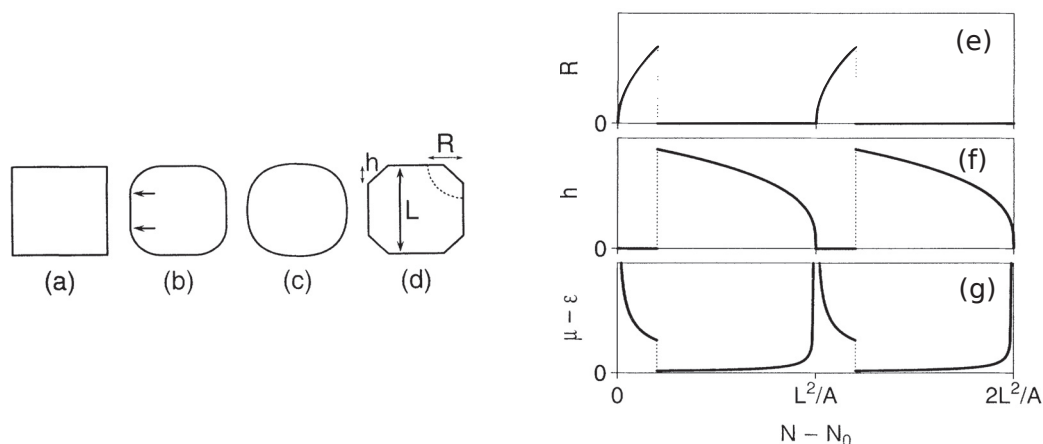


FIGURE III.15 – Schéma de la forme d'un cristal dans trois régimes de température : (a) $T < T_0$, (b) $T_0 < T < T_r$ et (c) $T > T_r$. (d) Paramètres géométrique caractérisant la forme des facettes et la taille de l'îlot dans le régime (b). Les graphes (e,f,g) montrent, respectivement, l'évolution de R , h et du potentiel chimique μ en fonction du nombre d'atomes N [145].

des adatoms le long des facettes latérales. Ces oscillations rappellent les oscillations de la forme d'équilibre d'un cristal de petite taille décrites par Tersoff *et al* [145], voir Fig. III.15. Les travaux de Tersoff *et al* indiquent que la forme d'équilibre des petits cristaux oscille entre deux états (i) un état sans facette (110) et un îlot bidimensionnel sur la facette (100) et (ii) un état sans îlot bidimensionnel avec la présence de facettes (110) de taille finie. Ce résultat suggère donc que les facettes d'orientation (110) jouent un rôle central pour expliquer les oscillations de D_i . En effet, ces facettes ont une géométrie ouverte, c'est-à-dire que les atomes sur ces facettes possèdent moins de voisins donc peuvent se détacher plus facilement que ceux appartenant aux facettes (100), ce qui laisse supposer qu'elles pourraient se comporter comme des surfaces rugueuses, *i.e.* non facettées. Nous pouvons donc spéculer qu'en présence de facettes (110) l'îlot diffuse plus rapidement le long des piliers par rapport au cas où il y a absence de facettes (110). L'existence d'une oscillation de la forme d'équilibre en fonction de N est confirmée par l'analyse du nombre d'occupation des couches proches des facettes supérieures et inférieures. Comme nous le voyons sur la Fig. III.16, ces nombres d'occupation montrent deux comportements différents pour des états correspondant au minima et au maxima. Cela indique que la forme du cristal change avec le nombre d'atomes N . La distribution piquée des nombres d'occupation des couches supérieures et inférieures autour des minima d'oscillation est une preuve du facettage Fig. III.16(a), tandis que pour les maxima la distribution du nombre d'occupation de ces couches s'élargit ce qui suggère une rugosité de surface ou bien la présence d'un îlot bidimensionnel Fig. III.16(b).

De plus, on remarque qu'autour des minima d'oscillations de D_i , l'évolution du centre de gravité de l'îlot donne à voir des paliers séparés entre eux par une distance atomique a comme on le voit sur Fig. III.11. Cela est la preuve que, dans les régimes correspondant aux minima de diffusion pour χ élevé, la dynamique est limitée par la nucléation bidimensionnelle au niveau des facettes supérieure et inférieure [27, 98, 148, 149]. En d'autres termes, en raison de la diffusion des atomes, l'îlot fluctue sur une longueur qui est très inférieure à la distance atomique autour de la position z pendant un temps assez long, puis soudainement saute d'une distance atomique vers le haut ou vers le bas lorsqu'une nouvelle couche atomique est formée. Le fait d'observer une dynamique limitée par des

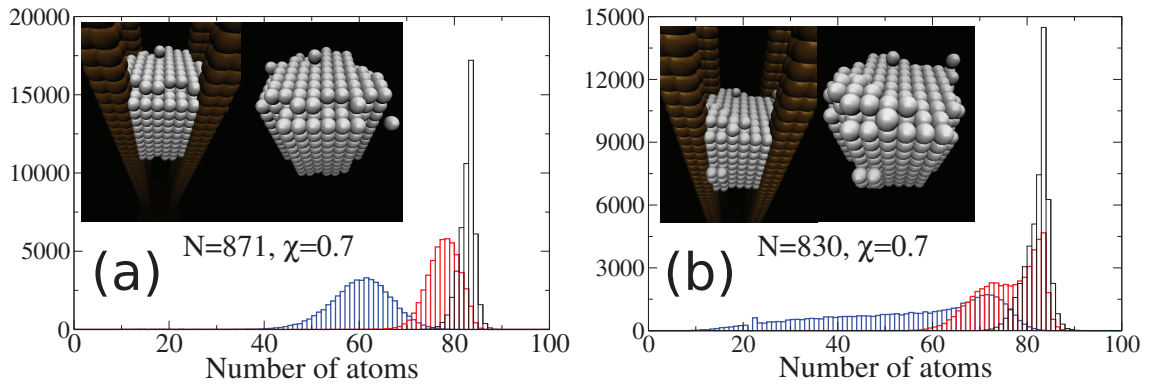


FIGURE III.16 – Histogramme du nombre d’atomes présents sur les trois dernières couches proche des facettes supérieures et inférieures à $\chi = 0.7$ dans le cas d’un minimum d’oscillations (a) et d’un maximum d’oscillations (b). Les barres bleues correspondent à la couche en surface en contact avec le vide, les barres rouges à la première couche située en-dessous de la surface et les barres noires à la deuxième couche sous la surface.

processus de nucléation montre que les régions en haut et en bas de l’îlot doivent être facetées au sens thermodynamique du terme. Cette déduction est en adéquation avec les résultats présentés sur l’histogramme du nombre d’occupation Fig. III.16.

En appelant le taux de nucléation d’une nouvelle couche atomique ν_{nuc} , le coefficient de diffusion de l’îlot s’écrit $D_i = a^2 \nu_{nuc}$. En variant N , on retrouve périodiquement des configurations similaires sur les faces supérieure et inférieure : seule l’extension de l’îlot h_i le long de l’axe z a changé (d’une hauteur atomique a) quand on rajoute une couche complète. Or, on s’attend à ce que la fréquence de nucléation ν_{nuc} dépende essentiellement des configurations des faces supérieure et inférieure de l’îlot et soit indépendante de h_i . Autrement dit, dans les régimes limités par la nucléation qui correspondent aux parties proches du minimum des oscillations, D_i doit retrouver le même profil avec les mêmes valeurs, avec une période h_i . Ceci est en bon accord avec les résultats issus des simulations KMC présentés sur la Fig. III.13(b) montrant nettement que la valeur de D_i correspondant au minimum des oscillations est indépendante de N . Au contraire, la dynamique du centre de masse autour des maxima d’oscillation ne présente pas de paliers, Fig. III.13(a). De surcroît, la valeur de D_i au maximum diminue avec N comme on l’observe sur la Fig. III.13(b). Cette décroissance est plus lente que celle obtenue par le modèle de diffusion en $1/N$. Cela suggère donc que, dans le régime correspondant au maxima de diffusion, la dynamique n’est pas purement limitée par la diffusion ou la nucléation mais probablement par un mode combinant ces deux contributions. Notons que de tels comportements mettant en jeu des exposants intermédiaires ont déjà été observés pour la diffusion d’îlots bidimensionnels [76, 106, 109].

La complexité de la géométrie au niveau des facettes supérieure et inférieure ne nous permet pas de calculer analytiquement les barrières de nucléation permettant d’obtenir le taux de nucléation ν_{nuc} . Cependant, nous pouvons tout de même accéder à une compréhension qualitative de l’origine des oscillations en utilisant un modèle continu simple qui décrit la taille respective des différentes facettes. Dans la limite des basses températures, en considérant les facettes (110) et (100), l’énergie libre de l’îlot dans une morphologie correspondant à la phase de diffusion avec $n_p \times n_p$ piliers empalés, Fig. III.17, s’écrit

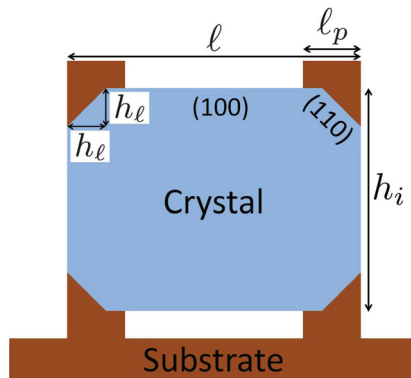


FIGURE III.17 – Schéma de la forme d'équilibre du cristal durant la phase de diffusion. Les facettes (110) apparaissent à la bordure de l'îlot et sont caractérisées par la longueur h_ℓ .

$$\begin{aligned}
 E &= 8\sqrt{2}\gamma_{110}(n_p - 1)(\ell_x - \ell_p)h_\ell \\
 &+ (\gamma_{as} - \gamma_{sv})[h_i\ell_p(n_p^2 + 8n_p - 12) - 8h_\ell^2(n_p - 1)] \\
 &+ 4\gamma_{100}(\ell_x - \ell_p)(n_p - 1)(h_i - 2h_\ell) \\
 &+ 2\gamma_{100}[\ell^2 - n_p^2\ell_p^2 - 4(n_p - 1)(\ell_x - \ell_p)h_\ell].
 \end{aligned} \tag{III.54}$$

Nous avons défini les énergies libres de surface pour les facettes (100) $\gamma_{100} = \gamma_{av}$ et pour les facettes (110) γ_{110} . On élimine la variable h_i en introduisant le volume du cristal

$$V = \ell^2 h_i - 4h_\ell^2(n_p - 1)(\ell_x - \ell_p) - n_p^2 h_i \ell_p^2. \tag{III.55}$$

La forme d'équilibre du cristal à N fixé est déterminée en minimisant l'énergie E par rapport à la largeur des facettes (110) h_ℓ . On obtient

$$h_\ell = \left(1 - \frac{\gamma_{110}}{\gamma_{100}\sqrt{2}}\right) \frac{(n_p - 1)\ell_x + (n_p + 1)\ell_p}{2 + (2\chi - 1)(n_p - 1)}. \tag{III.56}$$

Finalement, en utilisant l'expression des énergies de surface des facettes (100) et (110) en fonction de χ et ζ , on trouve que

$$\frac{\gamma_{110}}{\gamma_{100}\sqrt{2}} = \frac{1 + 3\zeta}{1 + 4\zeta}, \tag{III.57}$$

ce qui nous mène à l'expression de la largeur des facettes (110) à l'équilibre

$$h_\ell = \frac{\zeta}{1 + 4\zeta} \frac{(n_p - 1)\ell_x + (n_p + 1)\ell_p}{2 + (2\chi - 1)(n_p - 1)}. \tag{III.58}$$

Etant donné que nous avons négligé la contribution entropique dans (III.54) la valeur de h_ℓ donné par (III.58) est probablement sous-estimée. On voit nettement que la largeur h_ℓ des facettes (110) diminue de 1.5 à 0.5 lorsque χ varie de 0 à 1, voir Fig. III.18. Ces ordres de grandeur sont similaires à ceux observés sur les simulations KMC. En accord avec les résultats de la Ref. [145] on peut supposer que les plus fortes oscillations de la forme d'équilibre sont obtenues lorsque la largeur des facettes (100) est maximum. En conséquence, quand h_ℓ est grand, *i.e.* quand χ est faible, l'oscillation de la forme d'équilibre

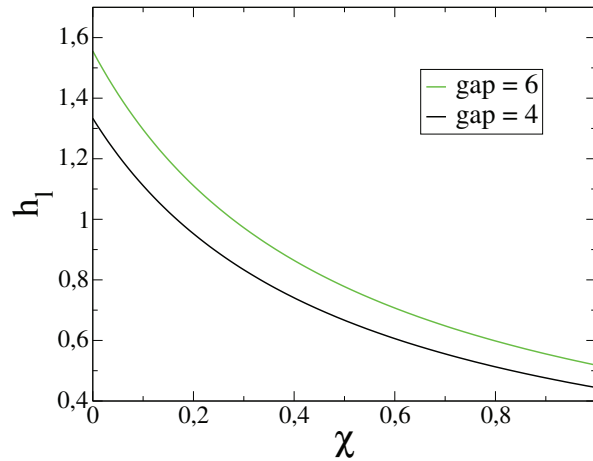


FIGURE III.18 – Largeur des facettes (100) h_ℓ en fonction de χ . Le gap correspond à la distance entre deux piliers $\ell_x - \ell_p$. Paramètre des simulations : $\ell_p = 2$, $n_p = 2$, $\zeta = 0.2$, $\ell_x = \ell_y = 6$ et $\ell_x = \ell_y = 8$.

devrait être faible. Au contraire, quand h_ℓ est petit, *i.e.* quand χ est élevé, l'oscillation de la forme d'équilibre devrait être forte. Ces tendances sont en accord avec les résultats des simulations KMC. En supposant que les faces supérieures et inférieures sont facetées quand la hauteur totale du cristal atteint une valeur entière, alors, étant donné que h_ℓ est une fonction décroissante de χ , la valeur de N pour laquelle l'îlot est faceté est une fonction croissante de χ . Cet argument nous permet d'expliquer l'origine du décalage des oscillations vers les hautes valeurs de N lorsque χ augmente. Nous pouvons donc conclure que l'interprétation basée sur la variation de la largeur des facettes (110) est globalement en bon accord qualitatif avec les résultats des simulations KMC.

Maintenant que nous venons de décrire le comportement de D_i dans les différents régimes, attardons-nous sur l'origine et les ordres de grandeur du coefficient cinétique K_i .

III.5.7 Coefficient cinétique K_i

Les valeurs de K_i obtenues en utilisant la méthode 1 nous permet de déterminer les fréquences de saut effectives γ_0 à partir de l'expression $K_i = a^3(\gamma_0 - \gamma)$. Notons que des valeurs similaires de K_i sont obtenues pour les minima et les maxima des oscillations de D_i . Pour un îlot de $N = 512$ à $\chi = 0.8$ le taux de transition à $n = 0$ est $\gamma_0 = 7.7\gamma$ et pour $\chi = 0.7$ on obtient $\gamma_0 = 7.7\gamma$. De même pour un îlot de $N = 528$ à $\chi = 0.7$ on trouve $\gamma_0 = 12\gamma$. Cet effet disparaît et $\gamma_0 \approx \gamma$ pour $\chi \leq 0.6$. par exemple, on trouve que $\gamma_0 = 1.04\gamma$ à $\chi = 0.6$.

Comme nous l'avons discuté auparavant, les valeurs de K_i extraites à partir des simulations KMC ne sont pas très précises. Cependant, un simple modèle nous permet de retrouver le bon ordre de grandeur de K_i . En supposant que les taux de transition peuvent être décrits par une loi d'Arrhenius

$$\gamma = \bar{\gamma} e^{E/k_B T} \quad (\text{III.59})$$

$$\gamma_0 = \bar{\gamma} e^{E_0/k_B T} \quad (\text{III.60})$$

avec $\bar{\gamma}$ une fréquence typique inconnue. L'augmentation de l'énergie lorsque l'îlot est à la position $n = 0$ s'écrit

$$E_0 - E = k_B T \ln(\gamma_0/\gamma). \quad (\text{III.61})$$

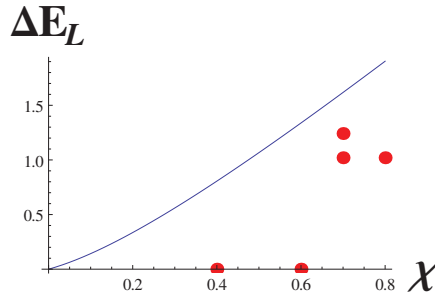


FIGURE III.19 – Origine de K_i . La courbe bleue donne la barrière de l'énergie de ligne ΔE_L obtenue analytiquement via (III.62) et les points rouges sont extraits des simulations KMC en utilisant (III.61). Paramètres de simulation : $\ell_x = \ell_y = 6$, $\ell_p = 2$, $n_p = 2$, $\zeta = 0.2$, $k_B T / J_1 = 0.5$.

Nous proposons que ce changement d'énergie est dû à l'énergie de ligne ΔE_L correspondant aux liaisons pendantes J_{s2} lorsque $h = 0$, voir Fig. III.8(c). Cette énergie de ligne s'écrit

$$\Delta E_L = 4(n_p - 1)J_1(n_p \ell_p - 2h_\ell)\zeta\chi \quad (\text{III.62})$$

avec h_ℓ la largeur des facettes (110) projetée sur le plan (100), voir Fig. III.17.

Sur la Fig. III.19, on compare ΔE_L obtenu analytiquement à partir de III.62 et $E_0 - E$ obtenu via les simulations KMC en utilisant (III.61). On obtient un accord raisonnable entre les deux approches compte tenu des fortes approximations réalisées.

Finalement pour conclure cette partie, en associant (III.62) avec $K_i = a^3(\gamma_0 - \gamma)$, on obtient que le rapport entre le coefficient cinétique et le coefficient de diffusion ne dépend que de l'énergie de ligne E_L et de la température T :

$$\frac{K_i}{D_i} = a(e^{\Delta E_L / k_B T} - 1). \quad (\text{III.63})$$

III.5.8 Temps caractéristique de la transition $CB \rightarrow W$

Maintenant que nous avons analysé les différentes dynamiques et les temps caractéristiques des deux phases, empalement et diffusion, nous pouvons discuter le temps total de la transition de l'état CB vers l'état de W. On définit le temps de collapse total T_{tot} comme le temps nécessaire pour que l'îlot atteigne le fond du substrat à partir de l'état CB comme

$$T_{tot} = \mathcal{T}_c + \mathcal{T}_d. \quad (\text{III.64})$$

Comme nous l'avons vu sur la Fig. III.10, le temps correspondant à l'empalement irréversible diminue lorsque χ augmente. Au contraire, étant donné que D_i est une fonction décroissante de χ , le temps de diffusion \mathcal{T}_d qui est inversement proportionnel à D_i via (III.48), augmente avec χ . On ne peut donc pas donner de manière simple la dépendance de T_{tot} en fonction de χ dans le cas général. Néanmoins, pour des piliers nettement plus hauts que la taille caractéristique de l'îlot, le processus de diffusion est celui qui prend le plus de temps, *i.e.* $\mathcal{T}_d \sim \ell_{pz}^2 / D_i \gg \mathcal{T}_c$. Dans ce cas, le temps total du collapse sera dominé par la phase de diffusion. Si, à présent, la hauteur des piliers est faible, ou plus précisément si $\ell_{pz} < h_i$, seule la phase d'empalement intervient. Dans ce cas, l'empalement s'arrête lorsque la facette inférieure de l'îlot atteint le fond du substrat. On obtient donc

un état où l'îlot est partiellement empalé mais sa partie supérieure reste au-dessus des piliers dans un état de W classique.

Une fois dans l'état de W classique, si le mouillage est suffisamment élevé, c'est-à-dire si $\chi > \chi_I$ l'état de W est instable et transite vers l'état d'imbibition dont nous avons décrit la dynamique dans la section III.4. Dans le cas opposé, pour $\chi_c < \chi < \chi_I$, l'îlot reste bloqué dans un état de W. Le temps correspondant à la transition $CB \rightarrow W$ est obtenu en remplaçant $h^*(t)$ par ℓ_{pz} dans l'équation (III.28), on trouve

$$\mathcal{T}_W = \frac{\ell_{pz}\ell(1-\phi^2)}{16\Omega D_{ad}\Delta C} \left[\ell_{pz} \left(\frac{1}{1-\phi} - 1 + \phi^2 \right) + 2h_0 \right]. \quad (\text{III.65})$$

On retrouve à partir de III.65 que $\mathcal{T}_W \sim (\chi - \chi_c)^{-1}$ proche du seuil de stabilité

Discutons à présent les ordres de grandeur des temps de transition \mathcal{T}_c et \mathcal{T}_d pour deux systèmes pour lesquels les différents paramètres physiques sont connus, et qui pourraient a priori être réalisés expérimentalement. Premièrement pour un système composé d'îlots de Si(100) sur un substrat de silice (a-SiO₂) composé de nanopiliers [45]. Etant donné que $\chi = 0.65$ est élevé, on s'attend à ce que les oscillations du coefficient de diffusion puissent être observées pour des petits cristaux. Comme D_i diminue avec χ , une borne inférieure pour \mathcal{T}_d peut être extraite en utilisant l'expression (III.53). En utilisant les données présentes dans la littérature [74], on a $D_{ad}C_{eq} \approx 10^8 \text{s}^{-1}$ à $T = 1100$ K. En choisissant arbitrairement $n_p = 2$, $\ell_p = 10$ nm, and $\ell_x = 50$ nm, on trouve finalement que $\mathcal{T}_c \sim 10^2$ s, et si la hauteur des piliers est $\ell_{pz} = 72.5$ nm, on obtient un temps de diffusion de l'ordre de $\mathcal{T}_d > 6$ jours. Pour des piliers moins hauts, la dynamique est accélérée, avec $\ell_p = 2$ nm et $\ell_x = 10$ nm, on trouve $\mathcal{T}_c = 0.2$ s, et $\mathcal{T}_d > 20$ min avec $\ell_{pz} = 20$ nm.

Deuxièmement, pour un système d'îlots de Pt(111) sur un substrat d'alumine (Al₂O₃) composé de nanopiliers [155, 165]. Etant donné que le mouillage est faible, *i.e.* $\chi = 0.31$, l'expression (III.53) constitue une bonne approximation de D_i . En utilisant [105], $D_{ad}C_{eq} = 4 \times 10^7 \text{s}^{-1}$ à $T = 1200$ K, on trouve que $\mathcal{T}_c \approx 4$ min et $\mathcal{T}_d \approx 13$ jours pour $n_p = 2$, $\ell_p = 10$ nm, $\ell_x = 50$ nm, et $\ell_{pz} = 72.5$ nm. De même, pour des piliers plus petits, avec $\ell_p = 2$ nm, $\ell_x = 10$ nm, et $\ell_{pz} = 20$ nm, on trouve $\mathcal{T}_c \approx 0.4$ s et $\mathcal{T}_d \approx 1$ heure.

Nous pouvons donc conclure que la phase d'empalement irréversible peut être observable expérimentalement pour différents systèmes. Au contraire, l'observation expérimentale de la phase de diffusion nécessite probablement des piliers de taille nanométrique et de chauffer l'échantillon à des températures élevées. Remarquons que, en remplaçant ces travaux dans le cadre de la croissance cristalline, ces résultats indiquent que pour qu'un îlot puisse croître en état de CB il faut que la formation et la coalescence d'îlots nucléés au-dessus des piliers soit plus rapide que \mathcal{T}_c (ou \mathcal{T}_W si les piliers sont courts).

III.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré qu'un îlot sur des nanopiliers pouvait se trouver dans différents états de mouillage CB, W et I semblable aux états observés pour les liquides sur des substrats patternés. Nous avons étudié les seuils de stabilité de ces états au-delà desquels les transitions morphologiques apparaissent [50, 143]. Selon la hauteur des piliers ℓ_{pz} par rapport à la taille caractéristique de l'îlot ℓ_0 , la dynamique des transitions peut être de différentes natures. Premièrement, lorsque $\ell_{pz} \ll \ell_0$ et $\chi > \chi_I$, l'îlot pénètre dans la structure du substrat en formant un film d'imbibition. Durant cette transition, la dynamique peut être limitée soit par la nucléation 2D lorsque la distance entre les piliers est grande soit par la diffusion des adatoms sur les facettes de l'îlot [50]. Deuxièmement, lorsque $\ell_{pz} \ll \ell_0$ et $\chi > \chi_c$, la dynamique peut être divisée en deux phases [67, 127]. La première

phase correspond à l'empalement irréversible de l'îlot sur les piliers. Durant l'empalement, la dynamique est limitée par la diffusion des adatoms le long des facettes latérales de l'îlot. La seconde phase correspond à la diffusion verticale de l'îlot le long de pilier. Selon la valeur du paramètre de mouillage χ et le nombre d'atomes de l'îlot, cette phase peut être limitée par la diffusion des adatoms ou la nucléation 2D. Un comportement non trivial du coefficient de diffusion D_i montrant des oscillations avec le nombre d'atomes de l'îlot a été montré. En utilisant un modèle analytique simple, nous avons extrait les temps caractéristiques des différentes transitions. Les résultats analytiques sont en bon accord qualitatif avec les simulations KMC. Au-delà de l'aspect théorique concernant le mouillage des solides sur un substrat nanopatterné, ces résultats offrent des éléments pour comprendre les conditions qui permettent la croissance des cristaux dans des états CB.

Chapitre IV

Effet des contraintes élastiques sur le mouillage d'un îlot solide sur un substrat de nanopiliers

Sommaire

IV.1 Introduction	66
IV.2 Modèle atomes sur réseau 3D en présence d'élasticité	66
IV.2.1 Modèle	66
IV.2.2 Algorithme hybride combinant "n-fold" et réjection	67
IV.2.3 Calcul de l'énergie élastique W	68
IV.3 Etude statique de la stabilité de l'état CB d'un îlot sur un pilier sans élasticité	69
IV.4 Etude statique de la stabilité de l'état CB d'un îlot sur un pilier avec élasticité	71
IV.4.1 Configuration d'équilibre de l'état CB avec élasticité	71
IV.4.2 Limite de stabilité de l'état CB avec élasticité	72
IV.4.3 Evolution de l'énergie du système durant le collapse de l'état CB	74
IV.5 Résultat KMC à $\zeta = 0$, $k_B T / J_1 = 0.5$ et $\epsilon = 7\%$	76
IV.5.1 Généralisation pour $n_p \geq 2$	76
IV.6 Limite plastique : formation de cracks	80
IV.7 Conclusion	80

IV.1 Introduction

Jusqu'à présent nous avons étudié la stabilité et la dynamique d'un îlot solide déposé sur des nanopiliers en négligeant l'élasticité. Ces résultats s'appliquent aux cas où l'interface ne crée pas ou ne transmet pas de contraintes élastiques. C'est par exemple souvent le cas des interfaces cristal-amorphe [18, 24]. Cependant, nous savons que les contraintes élastiques peuvent avoir une grande influence sur les transitions morphologiques d'un cristal sur un substrat plan [86, 144], sur le positionnement d'un cristal sur une surface topologiquement patternée avec un faible rapport d'aspect [3, 64] ou encore sur la présence de dislocations [61, 66, 166]. Par exemple, en raison des contraintes élastiques des îlots de Ge peuvent s'organiser sur un substrat patterné de Si(001) [72, 73, 77]. On s'attend donc à ce que les contraintes élastiques puissent jouer un rôle important dans le cas d'un îlot sur un substrat patterné avec un fort rapport d'aspect. Suivant cette idée, nous allons montrer dans cette partie l'influence de l'élasticité sur le comportement, la morphologie et les seuils de stabilité d'un îlot sur un ou des nanopiliers. Notons que l'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus pour $\zeta = 0$

IV.2 Modèle atomes sur réseau 3D en présence d'élasticité

IV.2.1 Modèle

Suivant les travaux de nos collaborateurs Peter Smereka et Yukio Saito, nous avons choisi de modéliser l'élasticité par un réseau de ressorts harmoniques reliant les atomes de notre système. Dans notre cas, chaque atome est relié à 18 ressorts : dont 6 de constante de raideur k_1 pour les connexions entre plus proches voisins et 12 de constante de raideur k_2 pour les connexions entre les seconds plus proches voisins. Dans ce modèle, les atomes peuvent donc se déplacer tout en conservant leur site cristallin afin que le cristal puisse relaxer son énergie élastique. La différence de paramètre de maille du cristal a et du substrat a_s est caractérisé par $\epsilon = (a_s - a)/a_s$. La densité d'énergie élastique locale du cristal w s'obtient en sommant l'énergie stockée dans les ressorts connectés aux atomes. Cette densité d'énergie w dépend explicitement du champ de déplacement \mathbf{u} défini à partir de la configuration de référence et des constantes de raideur $k_1 \approx k_2 = k$ dans le cas isotrope. Dans ce cas, le module de Young du cristal est égal à $Y = 5k/2a$ (respectivement $Y = 5k/2a_s$ pour le substrat) et le coefficient de Poisson à $1/4$, voir annexe VII.10. La configuration de référence est prise comme étant un réseau cubique ayant comme paramètre de maille a_s correspondant à l'espacement entre les atomes du substrat sans interaction avec le cristal. Bien que l'énergie élastique par atome soit calculée localement en ne considérant que les interactions entre NN et NNN, la déformation subie par le cristal lors de la relaxation s'étend à l'ensemble du cristal. Il résulte que les interactions élastiques engendrent des effets longue portée pouvant donner lieu à des comportements collectifs.

Afin de prendre en compte les interactions et effets élastiques, les taux de transition atomique doivent être modifiés par rapport au modèle classique "Bond Counting" présenté dans le premier chapitre

$$\nu = \nu_0 \exp(-(\Delta E + \Delta W)/k_B T) \quad (\text{IV.1})$$

avec $\Delta E = n_i J_i$ ($i = 1, 2, s_1, s_2$) la variation totale de l'énergie de liaison et ΔW la variation totale de l'énergie élastique lorsqu'on détache un atome du cristal. L'énergie W correspond à l'énergie élastique totale du système en équilibre mécanique

$$W = \frac{a^3}{2} \sum_{lmn} w(l, m, n), \quad (\text{IV.2})$$

où lmn sont les coordonnées des atomes. Avec cette définition, ΔW est la différence entre l'énergie élastique du système avec l'adatome considéré et l'énergie élastique du système sans l'adatome :

$$\Delta W = W(\text{avec atome}) - W(\text{sans atome}). \quad (\text{IV.3})$$

La différence d'énergie élastique ΔW dépend de la position de l'adatome car la relaxation de l'énergie n'est pas homogène. L'estimation numérique de l'énergie élastique W nécessite de connaître le déplacement des atomes par rapport à leur site cristallin à chaque itération. Cela revient à résoudre un système linéaire de la forme $\mathbf{A}\mathbf{u}=\mathbf{F}$, \mathbf{A} est une matrice issue de la discrétisation du principe fondamental de la dynamique, \mathbf{u} le champ de déplacement et \mathbf{F} le champ de force s'exerçant sur les atomes. La résolution de ce système linéaire augmente énormément le temps de calcul du programme KMC. Il est donc primordial de trouver des approximations permettant de ne pas réaliser le calcul complet de W à chaque itération. Dans la partie suivante, nous allons présenter les solutions numériques permettant d'une part de discrétiser les classes d'atomes et d'autre part de réduire le temps d'exécution du programme KMC.

IV.2.2 Algorithme hybride combinant "n-fold" et réjection

Comme nous venons de le voir, la différence d'énergie élastique ΔW qui apparaît dans l'expression des taux de transition dépend du champ de déplacement, cela implique que les atomes qui faisaient partie d'une classe dans le code décrit dans le chapitre précédent (classe définie par le nombre et le type des premiers et seconds voisins) peuvent maintenant avoir des énergies d'activation différentes. Cependant, nous désirons conserver la structure en classe du code KMC "n-fold ways" ce qui nous contraint d'introduire un taux de réjection dans l'algorithme. Ce taux de réjection apparaît naturellement en injection dans l'expression des taux de transition (VII.50) la quantité $w_{max,j}$ correspondant à la valeur maximale de la densité d'énergie élastique pour un évènement de la classe j .

Ainsi pour une classe d'évènements j donnée, nous pouvons choisir parmi tous les ΔW estimés la plus grande valeur appelée $\Delta W_{max,j}$. En utilisant le fait qu'il existe une borne supérieure $\Delta W_{max,j}$ pour chaque classe d'évènements, nous décomposons la partie exponentielle des taux de transition en deux :

$$e^{-\left(\frac{\sum_i n_i J_i + \Delta W}{k_B T}\right)} = \underbrace{e^{-\left(\frac{\sum_i n_i J_i - \Delta W_{max,j}}{k_B T}\right)}}_{P_1} \underbrace{e^{-\left(\frac{\Delta W_{max,j} + \Delta W}{k_B T}\right)}}_{P_2}. \quad (\text{IV.4})$$

Bien que les quantités P_1 et P_2 ne soient pas normées, nous pouvons les interpréter comme des probabilités. Ainsi, P_1 correspond à la probabilité de sélectionner un évènement de la classe j et P_2 est la probabilité d'effectuer cet évènement. A chaque itération, le programme procède en deux étapes, premièrement le temps est implémenté avec P_1 , deuxièmement on tire un nombre aléatoire distribué uniformément et on réalise l'évènement si et seulement si ce nombre aléatoire est supérieur à P_2 . Pour conclure, avec cette définition des taux de transition, nous prenons en compte les effets élastiques (notamment l'effet longue portée de l'interaction) tout en conservant la structure en classe d'évènements du programme KMC et en conservant une définition de l'implément du temps en accord avec la physique du problème. Cependant, il faut noter que cela introduit un taux de réjection non nul, donc le programme n'effectue plus forcément un évènement par itération ce qui peut limiter notablement le temps d'exécution.

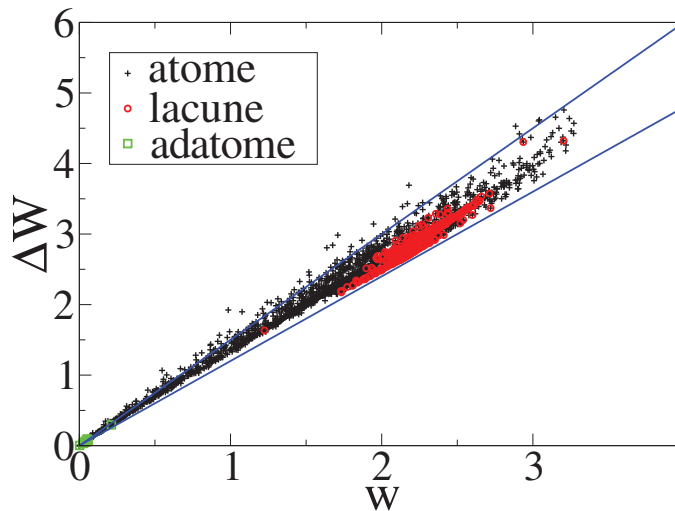


FIGURE IV.1 – Variation de l'énergie élastique totale ΔW en fonction de la densité locale d'énergie élastique w . Deux types spécifiques de mouvement atomique sont représentés : adatome (carré vert) et lacune (cercle rouge) pour $\epsilon = 0.08$. Les courbes bleues correspondent à $S_{max} = 1.5$ et $S_{min} = 1.2$.

IV.2.3 Calcul de l'énergie élastique W

Le calcul exact de ΔW s'avère très coûteux numériquement car il est nécessaire de relaxer les déplacements de l'ensemble du système, c'est pourquoi nous chercherons tout d'abord à accélérer ce calcul en utilisant une approximation locale de la densité d'énergie élastique. Pour cela, T.P. Schulze et P. Smereka [128, 129] ont étudié l'évolution de la différence d'énergie du système ΔW , qui intervient dans le calcul des taux de transition, en fonction de la densité d'énergie élastique locale avant le mouvement w . Les simulations numériques menées par P. Smereka *et al* ont mis en évidence que ΔW était borné par deux fonctions linéaires de w , voir Fig. IV.1,

$$S_{min}w \leq \Delta W \leq S_{max}w. \quad (IV.5)$$

Cet encadrement peut être démontré en utilisant le résultat de Eshelby [43, 44] pour un solide élastique et isotrope soumis à un champ de contraintes. Les constantes S_{min} et S_{max} , donnant la pente des droites, dépendent des coefficients de Lamé, du rapport de Poisson et du champ de contraintes. Grâce à ce résultat, nous pouvons approximer ΔW par une fonction linéaire de w

$$\Delta W = Cw, \quad (IV.6)$$

avec $S_{min} \leq C \leq S_{max}$. Pour des valeurs du coefficient de Poisson proche de 1/4, les deux bornes sont très proches. Nous pouvons donc avoir une bonne précision sur le coefficient C . De ce fait, en utilisant la relation (IV.6), on obtient une définition locale des taux de transition.

Une seconde difficulté introduite par les effets élastiques est l'augmentation du temps de calcul provenant de la résolution du système linéaire permettant d'accéder au champ de déplacement puis à la densité d'énergie élastique w . Densité d'énergie, ainsi que le champ

des déplacements, doivent être mis à jour à chaque itération. Il existe deux méthodes pour réaliser cela, une mise à jour locale centrée autour de l'évènement effectué et une mise à jour globale, très coûteuse, en absence de convergence de la première méthode.

A la première itération, le programme résout l'élasticité, et donc le champ de déplacement, en résolvant complètement le système : $\mathbf{A}\mathbf{u}=\mathbf{F}$. Ce système est résolu en utilisant l'algorithme multigrilles de Fourier. Les méthodes itératives classiques du type Gauss-Seidel pour résoudre des systèmes linéaires convergent lentement. Lorsque la dimension de la matrice \mathbf{A} devient grande et lorsqu'elle contient un nombre important de 0, les méthodes multigrilles convergent beaucoup plus vite. L'idée générale des méthodes multigrilles est de moyenner les grandeurs physiques sur des mailles de plus en plus grandes. Numériquement, cela permet de réduire la dimension du système. De fait, ces méthodes permettent la résolution de systèmes linéaires à différentes échelles, ou pour reprendre l'analogie avec Fourier, à différentes fréquences spatiales. L'algorithme des méthodes multigrilles repose sur deux points. Premièrement, on réduit les erreurs pour chaque niveau de grille en appliquant un algorithme itératif. En d'autres termes pour chaque niveau L , on relaxe le système $A^L u^L = F^L$ un certain nombre de fois ce qui nous permet d'obtenir le résidu r^L . A partir du résidu au niveau L on calcule la force F^{L+1} en utilisant un opérateur de passage, puis on impose la condition initiale pour l'itération suivante u^{L+1} . Une fois qu'on a réalisé ce lissage pour tous les niveaux de grilles on repart dans le sens inverse en prolongeant la solution sur des niveaux plus fins. Une fois les déplacements calculés, on prolonge le champ de déplacement dans le substrat en utilisant la fonction élastique de Green [126, 152] afin de prendre en compte le caractère semi-infini du substrat.

Pour résumer, l'algorithme KMC avec élasticité s'écrit

- 1) On résout complètement les équations élastiques donnant ainsi le champ de déformation et la densité d'énergie élastique pour chaque atome du système.
- 2) On calcule tous les taux de transition en utilisant (IV.4).
- 3) On sélectionne aléatoirement un évènement avec P_1 .
- 4) On utilise le critère de réjection P_2 pour décider si on effectue ou non l'évènement choisi :
 - a) Si l'évènement est rejeté, on implémente le temps puis on retourne à l'étape 1.
 - b) Si l'évènement est accepté, on réalise le mouvement puis on essaie de calculer, en utilisant les méthodes multigrilles, localement le champ élastique ou bien globalement si le calcul local ne converge pas.
- 5) On met à jour le champ élastique et les classes d'évènement, puis on implémente le temps avant de passer à l'évènement suivant en retournant à l'étape 1.

Maintenant que nous avons présenté le modèle physique et l'algorithme KMC permettant de prendre en compte les effets élastiques tout en conservant la structure en classe, nous allons commencer par étudier la stabilité d'un cristal en état CB sur un seul pilier.

IV.3 Etude statique de la stabilité de l'état CB d'un îlot sur un pilier sans élasticité

Dans cette partie, nous allons étudier la limite de stabilité d'un îlot cristallin de volume fini $V = \ell_0^3$ dans un état CB déposé sur un pilier de section carrée ℓ_p^2 et de hauteur ℓ_{pz} où le désaccord de paramètre de maille ϵ et les constantes de raideur k_1 et k_2 sont nuls, voir Fig. IV.2(a). On définit un repère où l'origine des axes est prise au centre de l'interface entre le pilier et l'îlot. En l'absence d'élasticité, l'îlot peut diffuser latéralement tout en restant dans l'état CB sans ressentir aucun gradient d'énergie tant que l'interface entre l'îlot et le pilier est égale à ℓ_p^2 . Pour cette raison, nous pouvons distinguer trois géométries de collapse dépendant de la position relative du centre de la facette inférieure de l'îlot

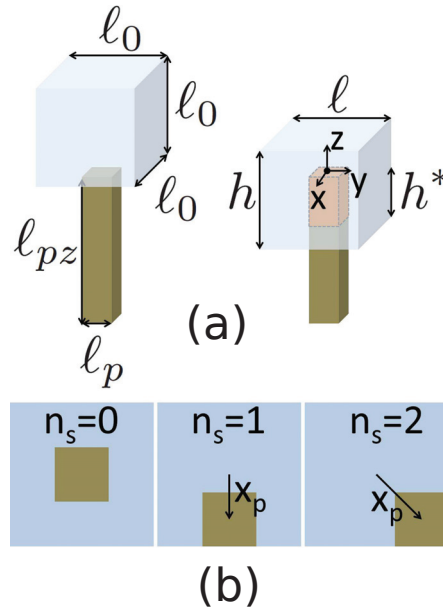


FIGURE IV.2 – Schéma de l'état CB et du début du collapse d'un îlot sur un pilier (a) et des trois configurations géométriques notées $n_s = 0, 1, 2$ (b). Le vecteur 2D $\mathbf{r}_p = (x_p, y_p)$ repère la position du centre de la facette inférieure de l'îlot par rapport au centre du pilier.

par rapport à la position du centre du pilier repéré par le vecteur 2D $\mathbf{r}_p = (x_p, y_p)$: le cas symétrique appelé $n_s = 0$, le cas en bordure $n_s = 1$ et le cas en coin $n_s = 2$, voir Fig. IV.2(b).

Selon la géométrie de l'état CB, l'énergie libre du système en fonction de χ , h , h^* , ℓ , ℓ_p s'écrit

$$\frac{F}{\gamma_{av}} = \begin{cases} 2\ell^2 + 4h\ell - 2\chi\ell_p^2 + 4\ell_ph^*(1 - 2\chi) & \text{symétrique } n_s = 0, \\ 2\ell^2 + 4h\ell - 2\chi\ell_p^2 + 2\ell_ph^*(1 - 3\chi) & \text{bordure } n_s = 1, \\ 2\ell^2 + 4h\ell - 2\chi\ell_p^2 - 4\ell_ph^*\chi & \text{coin } n_s = 2. \end{cases} \quad (\text{IV.7})$$

De nouveau, dans (IV.7), la dépendance en ζ est prise en compte via le paramètre γ_{av} . En utilisant la conservation de la matière $V = \ell_0^3 = \ell^2h - \ell_p^2h^*$ on peut éliminer la variable h dans l'expression (IV.7), on obtient

$$\frac{F}{\gamma_{av}} = \begin{cases} 2\ell^2 + \frac{4V}{\ell} + \frac{4h^*\ell_p^2}{\ell} - 2\chi\ell_p^2 + 4h^*\ell_p(1 - 2\chi) & \text{symétrique } (n_s = 0), \\ 2\ell^2 + \frac{4V}{\ell} + \frac{4h^*\ell_p^2}{\ell} - 2\chi\ell_p^2 + 2h^*\ell_p(1 - 3\chi) & \text{bordure } (n_s = 1), \\ 2\ell^2 + \frac{4V}{\ell} + \frac{4h^*\ell_p^2}{\ell} - 2\chi\ell_p^2 - 4\ell_ph^*\chi & \text{coin } (n_s = 2). \end{cases} \quad (\text{IV.8})$$

On considère que la morphologie de l'îlot s'équilibre sur un temps nettement plus court que le temps du collapse, cela nous permet de résoudre le problème de minimisation de l'énergie libre en deux étapes. Premièrement, on minimise F par rapport à ℓ en gardant h^* constant. On obtient pour les trois géométries la même valeur de largeur d'équilibre de l'îlot $\ell_{eq} = (V + h^*\ell_p^2)^{1/3}$. Ce résultat permet de montrer que le cristal conserve un rapport d'aspect h/ℓ_{eq} égal à 1 durant le collapse. Puis, en remplaçant ℓ par ℓ_{eq} dans (IV.8), l'expression finale de F devient

$$\frac{F}{\gamma_{av}} = \begin{cases} 6(V + h^* \ell_p^2)^{2/3} - 2\chi \ell_p^2 + 4h^* \ell_p(1 - 2\chi) & \text{symétrique } (n_s = 0), \\ 6(V + h^* \ell_p^2)^{2/3} - 2\chi \ell_p^2 + 2h^* \ell_p(1 - 3\chi) & \text{bordure } (n_s = 1), \\ 6(V + h^* \ell_p^2)^{2/3} - 2\chi \ell_p^2 - 4\ell_p h^* \chi & \text{coin } (n_s = 2). \end{cases} \quad (\text{IV.9})$$

L'expression (IV.9) peut s'écrire sous forme condensée $F(n_s)/\gamma_{av} = 2\ell^2 + 4h\ell - 2\chi\ell_p^2 + 2\ell_p h^*(2 - n_s - (4 - n_s)\chi)$. On trouve bien que l'état CB, i.e pour $h^* = 0$, a la même énergie dans les trois géométries. Dans le cas du mouillage partiel, i.e $0 \leq \chi \leq 1$, on trouve que $F(n_s = 2) \leq F(n_s = 1) \leq F(n_s = 0)$ ce qui montre que le cristal tend toujours à rejoindre l'état en coin durant le collapse. Afin d'obtenir la valeur critique, le seuil de mouillage χ_c correspondant à la limite de stabilité de l'état CB, on minimise F par rapport à h^* en prenant la limite $h^* \rightarrow 0$, i.e. $\partial_{h^*} F|_{h^*=0} < 0$. Le système devient instable lorsque $\chi > \chi_c$ avec

$$\chi_c = \begin{cases} \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\ell_p}{\ell_0}\right) & \text{symétrique } (n_s = 0), \\ \frac{1}{3} \left(1 + 2\frac{\ell_p}{\ell_0}\right) & \text{bordure } (n_s = 1), \\ \frac{\ell_p}{\ell_0} & \text{coin } (n_s = 2). \end{cases} \quad (\text{IV.10})$$

Ou encore $\chi_c(n_s) = (2 - n_s + 2\ell_p/\ell_0)/(4 - n_s)$, voir Fig. IV.3. On déduit de (IV.10) que $\chi_c(n_s = 2) \leq \chi_c(n_s = 1) \leq \chi_c(n_s = 0)$ ce qui montre que le seuil de stabilité de l'état CB est minimum dans l'état en coin. On s'attend donc à observer des états CB stables dans une géométrie symétrique et instables dans une géométrie en coin. De plus, les équations (IV.10) suggèrent un comportement non trivial de la stabilité de l'îlot durant les premiers instants la croissance correspondant au passage de l'îlot sur 1 pilier et 2 piliers. En effet, quand le volume augmente, les états CB sur plusieurs piliers sont de plus en plus stables, Fig. III.2, alors que les états CB sur un seul pilier sont de plus en plus instables, Fig. IV.3. Donc le seuil critique de la stabilité d'un îlot lors d'un processus de croissance quasistatique (c'est-à-dire lente où la forme de l'îlot pourrait s'équilibrer plus rapidement qu'il ne grossit) doit être donné par la stabilité de l'îlot sur un pilier juste avant de passer sur 2×2 piliers. En négligeant les effets d'asymétrie, cette transition apparaît pour un îlot de taille $\ell_0 = \ell_x - \ell_p$.

En annexe VII.11, nous discutons la morphologie de l'îlot durant la phase de diffusion apparaissant à la fin du collapse dans le cas où le pilier est plus haut que la taille caractéristique de l'îlot ℓ_0 . Avant de passer à la partie suivante prenant en compte l'élasticité, rappelons les deux résultats importants en l'absence d'élasticité. Premièrement, dans l'état CB, les trois configurations géométriques $n_s = 0, 1, 2$ ont la même énergie. Deuxièmement, lorsque $\chi > \chi_c(n_s)$ l'îlot collapse irréversiblement jusqu'à atteindre le substrat.

IV.4 Etude statique de la stabilité de l'état CB d'un îlot sur un pilier avec élasticité

Dans cette partie, nous allons étudier l'effet des contraintes élastiques dues au désaccord du paramètre de maille ϵ sur les configurations d'équilibre et sur le seuil de stabilité d'un îlot en état CB sur un pilier.

IV.4.1 Configuration d'équilibre de l'état CB avec élasticité

Nous avons vu dans la partie précédente qu'en l'absence de contraintes élastiques l'état CB correspondant à $h^* = 0$ a la même énergie dans les trois configurations géométriques $n_s = 0, 1, 2$. En d'autres termes, lorsque $\chi < \chi_c$, l'îlot peut diffuser latéralement et explorer

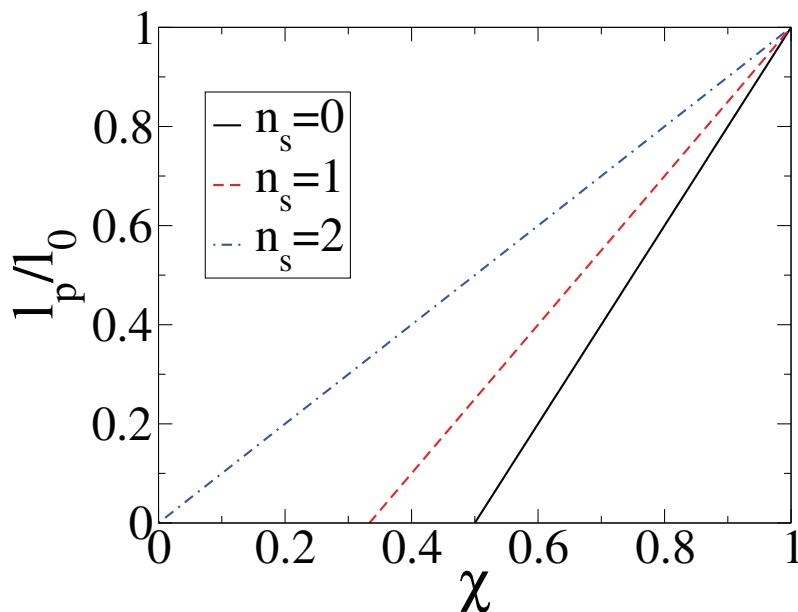


FIGURE IV.3 – Courbes de stabilité de l'état CB sur un pilier dans les configurations $n_s = 0, 1, 2$ correspondant aux équations (IV.10).

ces trois configurations sans coût ou gain d'énergie. La courbe rouge sur la Fig. IV.4 donne l'évolution de l'énergie de surface et d'interface F sans élasticité pour un îlot cubique de $N = 14^3$ atomes dans l'état CB en fonction de \mathbf{r}_p . On voit que l'énergie F est indépendante de \mathbf{r}_p tant que la facette supérieure du pilier reste complètement recouverte par l'îlot, *i.e.* lorsque $x_p \leq (\ell_0 - \ell_p)/2$. Cependant, lorsque $\chi > 0$, F augmente à mesure que la facette supérieure de l'îlot devient libre, *i.e.* $x_p > (\ell_0 - \ell_p)/2$. Lorsqu'on prend en compte l'élasticité, un gradient d'énergie élastique apparaît brisant ainsi la diffusion libre de l'îlot. En effet, à mesure que l'îlot s'éloigne de l'état CB symétrique $n_s = 0$ l'énergie élastique du système diminue. Ceci traduit le fait que le système relaxe plus facilement l'énergie élastique lorsque les contraintes imposées à l'interface sont proches des surfaces libres. De ce fait, l'état CB en coin $n_s = 2$ correspond à l'état de plus basse énergie comme le montrent les courbes noires sur la Fig. IV.4 représentant l'évolution de l'énergie totale $F_{tot} = F + W$ en fonction du vecteur 2D $\mathbf{r}_p = (x_p, y_p)$. Ainsi, l'addition d'une contribution élastique à l'énergie totale mène à une brisure spontanée de symétrie du système : on passe d'un état fondamental dégénéré (sur un paramètre continu \mathbf{r}_p) en l'absence d'élasticité, à un état avec quatre minima (états coins) en présence d'élasticité. Ce changement de symétrie trouve son origine dans la longue portée des déformations élastiques. En effet, le champ de déformation, et donc l'énergie élastique, dépend de la position relative du pilier par rapport aux facettes latérales de l'îlot.

Maintenant que nous avons montré que la configuration de plus basse énergie de l'état CB correspondait à l'état en coin $n_s = 2$, nous allons décrire dans la partie suivante la limite de stabilité de l'état CB en présence de contraintes élastiques.

IV.4.2 Limite de stabilité de l'état CB avec élasticité

Le désaccord du paramètre de maille à l'interface introduit des contraintes élastiques produisant un champ de déformation. De ce fait, l'énergie totale du système $F_{tot} = F + W$ possède deux contributions : l'énergie de surface et d'interface F et l'énergie élastique w . En raison de la géométrie complexe du système il est difficile de calculer analytiquement le

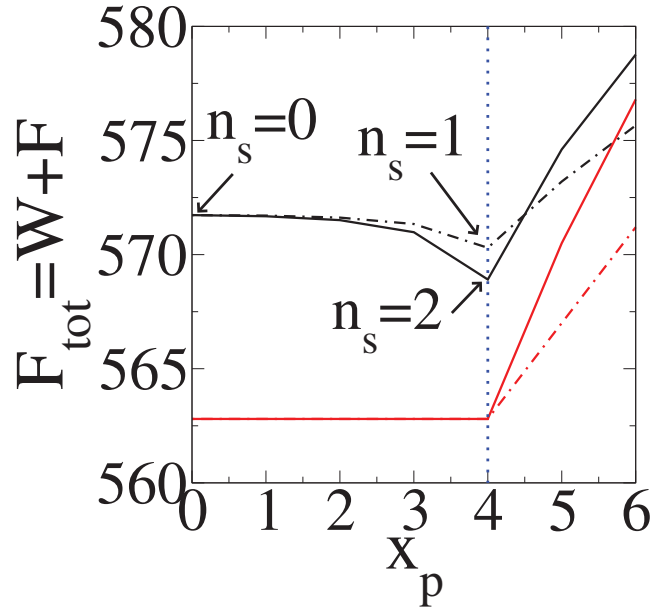


FIGURE IV.4 – Evolution de l'énergie totale du système $F_{tot} = F + W$ en état CB en fonction de $\mathbf{r}_p = (x_p, y_p)$. Les constantes de raideur sont égales à $k_1 \approx k_2 = k = 50$. Le volume de l'îlot est $V = 14^3$ ce qui donne une longueur élastique $\ell_{el} = J_1(1+4\zeta)/(5\epsilon^2Ka) \approx 0.82$ pour $\epsilon = 7\%$. La courbe pleine correspond au déplacement selon le vecteur $\mathbf{r}_p = x_p(1, 1)$ et la courbe en tirets au déplacement selon $r_p = x_p(1, 0)$. On a pris $\ell_p = 6$, $\chi = 0.7$ avec $\epsilon = 0\%$ (courbe rouge) et $\epsilon = 7\%$ (courbe noire).

champ de déformation des atomes permettant de calculer l'énergie W , voir annexe VII.12. Il est difficile d'obtenir la limite de stabilité de l'état CB en utilisant une approche purement analytique. Cependant, nous connaissons l'expression analytique de l'énergie de surface/interface, et nous pouvons déterminer numériquement l'énergie élastique. Commençons par écrire F_{tot} sous une forme adimensionnée

$$\frac{F_{tot}}{\gamma_{av}\ell_p^2} = \bar{F}\left(\frac{\ell}{\ell_p}, \frac{h^*}{\ell_p}, \chi, n_s\right) + \frac{\ell_p}{\ell_{el}}\bar{W}\left(\frac{\ell}{\ell_p}, \frac{h^*}{\ell_p}, \frac{\mathbf{r}_p}{\ell_p}\right). \quad (IV.11)$$

avec

$$\ell_{el} = \gamma_{av}/(\epsilon^2Y) = J_1(1+4\zeta)/(5\epsilon^2ka) \quad (IV.12)$$

une longueur élastique caractéristique, $\bar{F} = F/(\gamma_{av}\ell_p^2)$ l'énergie de surface et d'interface adimensionnée, et $\bar{W} = \ell_{el}W/(\gamma_{av}\ell_p^3)$ l'énergie élastique adimensionnée. A partir de (IV.11), on peut calculer le seuil de stabilité de l'état CB donné par $\partial_{h^*}F_{tot}|_{h^*=0} < 0$ correspondant à $\chi < \chi_{el}$, avec :

$$\chi_{el} = \chi_c + \frac{\ell_p}{\ell_{el}} \frac{\partial_2 \bar{W}\left(\frac{\ell}{\ell_p}, 0, \frac{\mathbf{r}_p}{\ell_p}\right)}{2(4-n_s)}. \quad (IV.13)$$

Dans l'expression (IV.13), la notation ∂_2 correspond à la dérivée première par rapport au deuxième argument h^*/ℓ_p . Ainsi, le terme $\partial_2 \bar{W}(\ell/\ell_p, 0, \mathbf{r}_p/\ell_p)$ résume l'influence des contraintes élastiques sur le critère de stabilité. On peut déterminer numériquement cette

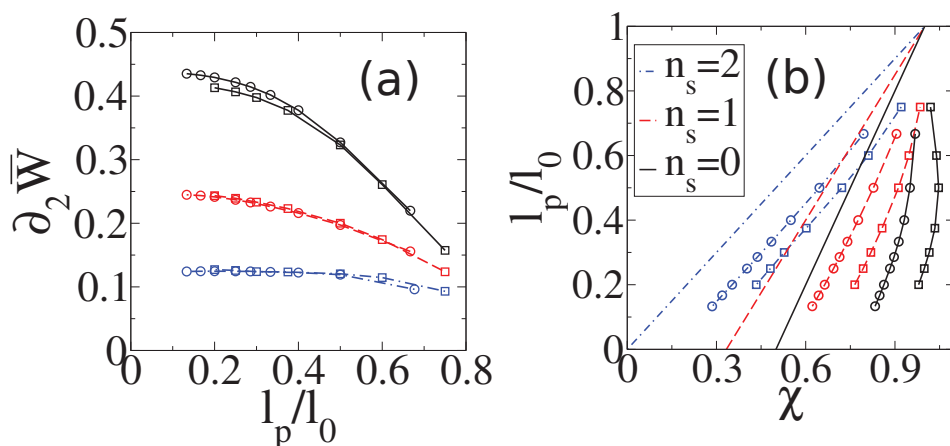


FIGURE IV.5 – (a) Variation de $\partial_2 \bar{W}$ en fonction de ℓ_p/ℓ_0 . (b) Seuil de stabilité de l'état CB $\chi_c(n_s)$ pour $\epsilon = 0$ (courbes sans symbole) et χ_{el} pour $\epsilon = 7\%$ (symboles : \circ pour $\ell_p = 4$ et \square pour $\ell_p = 6$).

contribution en utilisant le code KMC pour des configurations statiques pour les trois valeurs de \mathbf{r}_p/ℓ_p correspondant à $n_s = 0, 1, 2$. Comme on le voit sur la Fig. IV.5(a), pour $\ell_p = 4$ et $\ell_p = 6$ la quantité $\partial_2 \bar{W}$ dépend seulement du rapport ℓ_p/ℓ_0 et de la configuration n_s . Les seuils de stabilité correspondant aux équations sans élasticité (IV.10) et avec élasticité (IV.13) sont tracés sur la Fig. IV.5(b), on observe clairement que les contraintes élastiques augmentent la stabilité de l'état CB.

Notons que la longueur caractéristique ℓ_{el} peut varier de l'Ångströms jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres comme le montre le tableau suivant :

système	Y	γ	ϵ	ℓ_{el} (nm)	référence
$Ge/Si(001)$	$Y_{100}(Ge) = 103GPa$	$\gamma_{100}(Ge) = 1.05J/m^2$	4.2%	5.8	[8]
$GaN/Si(111)$	$Y(GaN) = 287GPa$	$\gamma(GaN) = 1.92J/m^2$	17%	0.23	[61]
Ag/Si	$Y(Ag) = 77GPa$	$\gamma(Ag) = 1.2J/m^2$	25%	0.25	[147]
$GaAs/Si$	$Y(GaAs) = 85.5GPa$	$\gamma(GaAs) = 2.1J/m^2$	4%	15.4	[168]
GaN/Cu	$Y(GaN) = 287GPa$	$\gamma(GaN) = 1.92J/m^2$	0.4%	418	[87]

En conséquence, le rapport ℓ_p/ℓ_{el} intervenant dans (IV.13) peut explorer une large gamme de valeurs selon le système étudié. Au contraire, comme nous pouvons le voir sur la Fig. IV.5(a,b), la contribution élastique sur le critère de stabilité peut varier d'un facteur 2 lorsque la quantité ℓ_p/ℓ_0 varie. On en déduit que pour augmenter la stabilité de l'état CB dans un système expérimental, il faut chercher avant tout un couple de matériaux avec une valeur de ℓ_{el} suffisamment petite car les rapports d'aspects géométriques ont une moindre influence sur la stabilité.

A présent, nous allons étudier de manière statique l'évolution de l'énergie du système lorsque l'état CB devient instable.

IV.4.3 Evolution de l'énergie du système durant le collapsé de l'état CB

Comme nous venons de le voir, lorsque $\chi > \chi_{el}$ l'état CB devient instable et collapsé le long du pilier. Dans le cas sans élasticité, il ne peut exister que deux comportements pour une configuration n_s donnée : si $\chi < \chi_c(n_s)$ l'îlot reste dans un état CB tout en diffusant latéralement explorant ainsi les états $n_s = 1, 2, 3$ et si $\chi > \chi_c(n_s)$ l'îlot collapsé

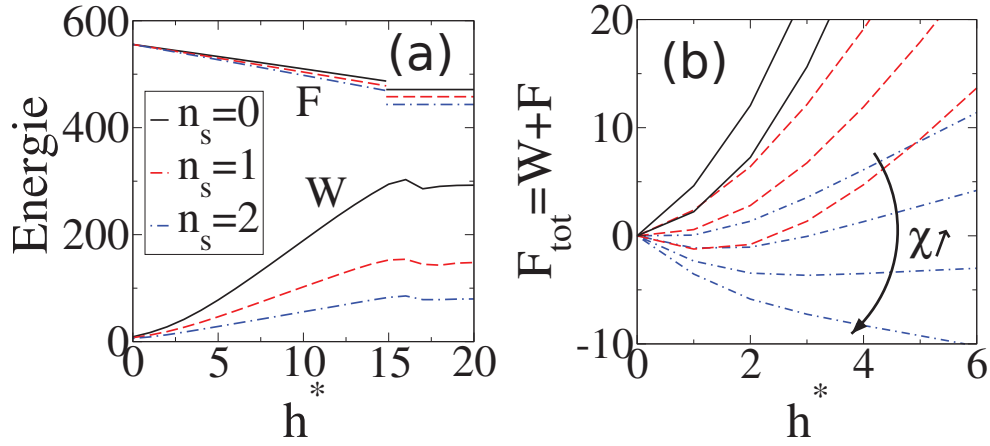


FIGURE IV.6 – Résultats obtenus pour $N = 14^3$, $\epsilon = 7\%$, $k \approx 50$ et $\zeta = 0$ ce qui correspond à $\ell_{el} \approx 0.82$. (a) Evolution de l'énergie de surface/interface F pour $\chi = 0.9 > \chi_c$ et de l'énergie élastique W en fonction de h^* . (b) Evolution de l'énergie totale $F_{tot} = F + W$ en fonction de h^* dans les trois configurations $n_s = 1, 2, 3$ pour différentes valeurs de χ : $\chi = 0.95, 0.85$ pour $n_s = 0$, $\chi = 0.95, 0.85, 0.75$ pour $n_s = 1$, et $\chi = 0.95, 0.85, 0.75, 0.65$ pour $n_s = 2$.

irréversiblement jusqu'à atteindre le substrat. En présence d'élasticité, l'énergie élastique du système augmente à mesure que l'interface entre le pilier et l'îlot augmente ce qui est le cas lors du collapse. L'évolution de l'énergie de surface/interface et de l'énergie élastique en fonction de h^* est présentée sur la Fig. IV.6(a).

Comme nous pouvons le voir sur la Fig. IV.6(a), les courbes représentatives de l'énergie F données par (IV.8) sont essentiellement linéaires en h^* (avec une correction liée à la dépendance de $\ell = h = (V + h^* \ell_p^2)^{1/3}$ qui varie moins rapidement que le terme linéaire et peut être négligée lorsque $\ell_p \ll \ell$). Au contraire, la dépendance de l'énergie élastique W en h^* varie plus rapidement qu'une fonction linéaire. En effet, quand h^* est faible, la relaxation des contraintes résultant de l'augmentation de h^* est favorisée par la présence des surfaces voisines de la facette inférieure de l'îlot. Cependant, quand $h^* \gg \ell_p$, l'augmentation de h^* produit des contraintes additionnelles loin de toutes surfaces qui sont moins relaxées. C'est pourquoi l'augmentation de W en fonction de h^* est plus rapide pour les grandes valeurs de h^* , ce qui explique le profil concave de W observé sur la Fig. IV.6(a). Notons que l'évolution de W en fonction de h^* a été obtenue numériquement en fixant la largeur $\ell = \ell_0$. Cette condition est valide que lorsque $\ell \gg \ell_p$, comme discuté dans l'annexe VII.9. Cependant, ce comportement ne change pas qualitativement quand ℓ/ℓ_p est de l'ordre de 1.

En sommant les deux contributions puis en réajustant l'origine de l'énergie, on obtient l'évolution de l'énergie totale $F_{tot}(h^*) - F_{tot}(0) = F(h^*) - F(0) + W(h^*) - W(0)$ en fonction de h^* pour différentes valeurs de χ proches de χ_{el} à $\epsilon = 7\%$, voir Fig. IV.6(b). On observe trois comportements différents caractérisés par la position du minimum de F_{tot} . Premièrement si le minimum de F_{tot} est en $h^* = 0$ l'état de plus basse énergie correspond à l'état de CB $n_s = 2$. Deuxièmement, pour des valeurs de χ sensiblement plus élevées de χ_{el} le minimum est obtenu pour $0 < h^* < \ell_{pz}$ ce qui correspond à un état CB partiellement empalé. Pour finir, pour des grandes valeurs de $\chi > \chi^*$ le minimum d'énergie est atteint pour $h^* = \ell_{pz}$ dans la configuration $n_s = 2$ ce qui correspond au moment où l'îlot atteint

le substrat¹. On définit χ_a comme la valeur maximum de χ pour laquelle on observe un collapse partiel. Afin d'obtenir χ^* on extrait numériquement à partir des simulations KMC la valeur maximum α_{max} de la dérivée première de l'énergie élastique $W(h^*)$. Ensuite, on résout analytiquement l'équation

$$\alpha_{max} = - \lim_{h^* \rightarrow \ell_0} \frac{\partial F(\chi^*)}{\partial h^*}. \quad (\text{IV.14})$$

En d'autres termes, la condition (IV.14) correspond au cas où l'augmentation de l'énergie élastique est égale à la diminution de l'énergie de surface/interface autour de $h^* = \ell_0$. Pour résumer brièvement, en étudiant l'évolution de l'énergie durant le collapse nous nous attendons à observer trois scénarii : un état CB $n_s = 2$ pour $\chi < \chi_{el}$, un état CB partiellement empalé $n_s = 2$ pour $\chi_{el} < \chi < \chi^*$ et un état où l'îlot a atteint le substrat toujours dans une configuration $n_s = 2$ pour $\chi > \chi^*$. Ces résultats ont été obtenus en combinant une approche numérique pour extraire le comportement de W et analytique afin d'obtenir F . Dans la suite, nous allons vérifier ces prédictions en utilisant les simulations KMC.

IV.5 Résultat KMC à $\zeta = 0$, $k_B T / J_1 = 0.5$ et $\epsilon = 7\%$

Afin de vérifier les trois scénarii prédits dans la partie précédente, nous simulons l'évolution d'un îlot de $N = 14^3$ atomes initialement déposé en état CB $n_s = 0$ sur un pilier de longueur $\ell_{pz} = 12$ et de section $\ell_p = 6$ pour différentes valeurs de χ , voir Fig. IV.7. Premièrement, Fig. IV.7(1), pour $\chi = 0.5 < \chi_{el}(n_s = 2)$, l'îlot migre latéralement en suivant le gradient d'énergie élastique jusqu'à atteindre l'état CB $n_s = 2$ correspondant à la fin de la dynamique. Ce comportement est en accord avec les résultats présentés sur la Fig. IV.4. Pour $\chi^*(n_s = 2) > \chi = 0.85 > \chi_{el}(n_s = 2)$, on observe une dynamique en deux temps : une migration latérale jusqu'à l'état CB $n_s = 2$ puis un collapse partiel sur une distance $h^* \approx 3$, Fig. IV.7(2). Finalement, pour $\chi = 0.95 > \chi_a$, on obtient encore une migration vers l'état CB $n_s = 2$ suivi d'un collapse total, Fig. IV.7(3). Dans ce cas, la fin de la dynamique correspond à l'état où l'îlot a atteint le substrat. Les simulations KMC confirment donc les résultats présentés dans les parties précédentes, à savoir : un décalage des seuils de stabilité des états CB en présence d'élasticité, une brisure spontanée de l'état CB $n_s = 0$ et l'existence d'un nouvel état CB $n_s = 2$.

Finalement, nous pouvons proposer un diagramme de phase donnant les différents domaines de stabilité de l'état CB en fonction de $(\ell_p/\ell_0, \chi)$ à ϵ fixé, voir Fig. IV.8. Ce diagramme montre une fois de plus un bon accord entre l'approche théorique et les simulations KMC.

IV.5.1 Généralisation pour $n_p \geq 2$

Nous avons pour l'instant étudié les effets élastiques sur la stabilité de l'état CB pour un îlot déposé sur un unique pilier. Cependant, les résultats que nous avons présentés dans ce cas spécifique peuvent être étendus aux cas comprenant plusieurs piliers, *i.e.* $n_p \geq 2$. On considère un îlot sur un réseau de piliers de section carrée, voir Fig. IV.9.

En l'absence d'élasticité, l'état CB devient instable pour $\chi > \chi_c$, avec

1. Notons que lorsque la hauteur des piliers permet un collapse total sans que l'îlot atteigne le substrat, il existe un minimum local de l'énergie élastique en $h = 0$ pouvant laisser penser que l'îlot reste bloqué dans cette configuration. Cependant, ce minimum n'est pas assez profond (par rapport à l'amplitude des fluctuations thermiques) pour maintenir l'îlot en $h = 0$.

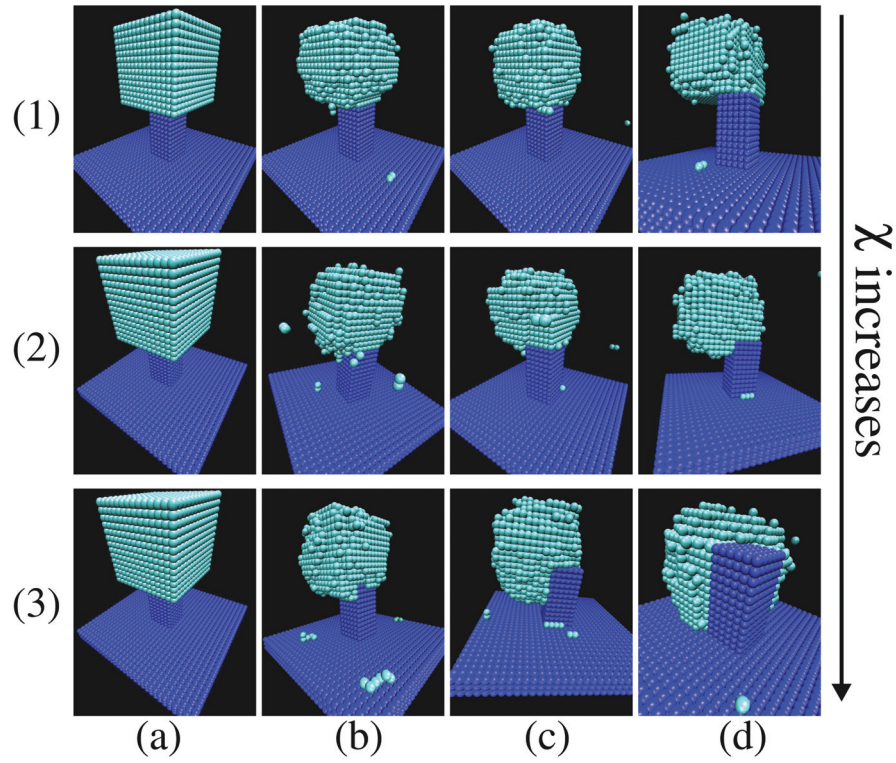


FIGURE IV.7 – Images issues des simulations KMC : (1) CB $n_s = 2$ à $\chi = 0.5$, temps de simulation total $3.4 \times 10^7 \nu_0^{-1}$; (2) Empalement partiel à $\chi = 0.85$, temps de simulation total $6.1 \times 10^7 \nu_0^{-1}$; (3) Empalement total à $\chi = 0.95$, temps de simulation total $3.0 \times 10^7 \nu_0^{-1}$.

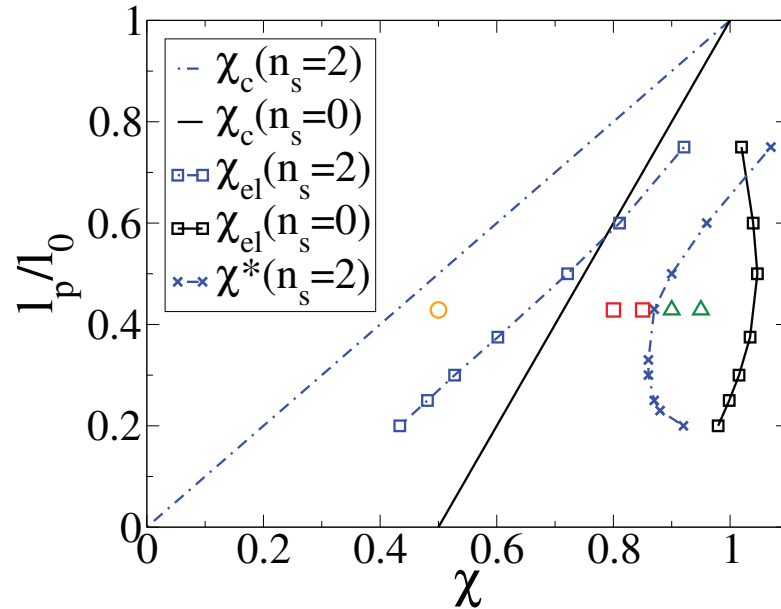


FIGURE IV.8 – Diagramme de stabilité de l'état CB présentant les courbes théoriques de χ_c , χ_{el} , et χ^* , pour $V = 14^3$, $l_p = 6$ et $\epsilon = 7\%$ (courbes avec symboles), $\epsilon = 0\%$ (courbes sans symbole). Résultats des simulations KMC : \circ état CB, \square collapse partiel et \triangle collapse total.

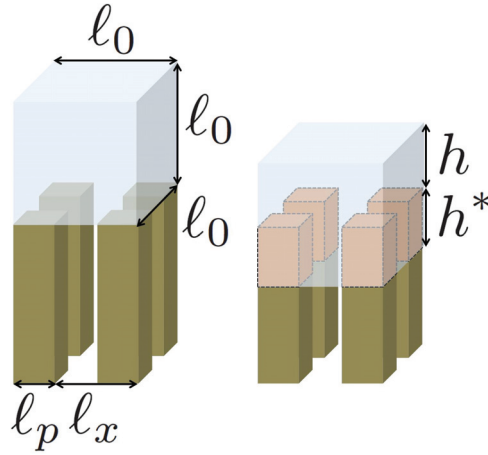


FIGURE IV.9 – Schéma d'un état CB pinned state sur 2×2 piliers.

$$\chi_c = \frac{n_p/2 - 1 + \ell_p/\ell_x}{n_p - 1 + \ell_p/\ell_x} \quad (\text{IV.15})$$

où $\ell_x = \ell_y$ est la périodicité des piliers du substrat sur l'axe x et y . En suivant le même raisonnement que dans le cas avec un seul pilier, en présence d'élasticité, le seuil de stabilité est donné par $\chi > \chi_{el}$ avec

$$\chi_{el} = \chi_c + \frac{\ell_p}{8\ell_{el}n_p(n_p - 1)} \partial_2 \bar{W} \quad (\text{IV.16})$$

où la quantité $\partial_2 \bar{W}$ représente la dérivée de l'énergie élastique normalisée par rapport à h^*/ℓ_p pour $h^* \rightarrow 0$.

Afin de vérifier les résultats analytiques et de montrer qu'on observe des résultats similaires pour un îlot déposé sur plusieurs piliers, on effectue des simulations statiques en prenant $\ell_p = 4$, $\ell_x = 8$, $k = 50$, $J_1 = 1$ et $\zeta = 0$. L'îlot est initialement dans un état pinned state cubique correspondant à la Fig. IV.9. L'énergie totale du système s'écrit $F_{tot} = F + W$ en fonction de h^* est tracée sur la Fig. IV.10 : (a) pour $n_p = 2$ et (b) $n_p = 3$. Pour $\epsilon = 7\%$, on trouve $\chi_{el} \approx 0.49 > \chi_c = 1/3$ pour $n_p = 2$, et $\chi_{el} \approx 0.60 > \chi_c = 2/5$ pour $n_p = 3$. Ces premiers résultats confirment que la stabilité de l'état CB est augmentée en présence de contraintes élastiques. De plus, au-dessus de la limite de stabilité χ_{el} , l'énergie totale montre un minimum local correspondant à un état partiellement empalé comme observé dans le cas avec un seul pilier. Par exemple, si $\chi = 0.7$, le minimum est observé en $h^* \approx 2.7$ pour $n_p = 2$ et en $h^* \approx 1.1$ pour $n_p = 3$. Cela est confirmé par les histogrammes donnant la distribution de h^* , voir Fig. IV.11. Le fait que la distribution ne soit pas piquée autour de la valeur h^* d'équilibre s'explique en raison de la faible taille du système et des fluctuations thermiques. Cependant, les simulations KMC confirment l'existence d'un état CB partiellement empalé, la configuration la plus probable est observée entre $h^* = 2$ et $h^* = 3$ proche du minimum en $h^* \approx 2.7$ prédit par l'évolution de l'énergie totale en fonction de h^* sur la Fig. IV.10.

Notons pour finir que, comme les simulations KMC le montrent, l'état CB partiellement empalé semble pouvoir être observé pour $n_p \geq 2$, cependant il est moins évident que l'asymétrisation de l'état CB pour $n_p \geq 2$ apparaisse ou du moins soit facilement observable à mesure que n_p augmente. En effet, on peut s'attendre à ce que des transitions morphologiques, par exemple du type compacte/allongé, de l'état CB interviennent et ne permettent pas d'observer la brisure de symétrie.

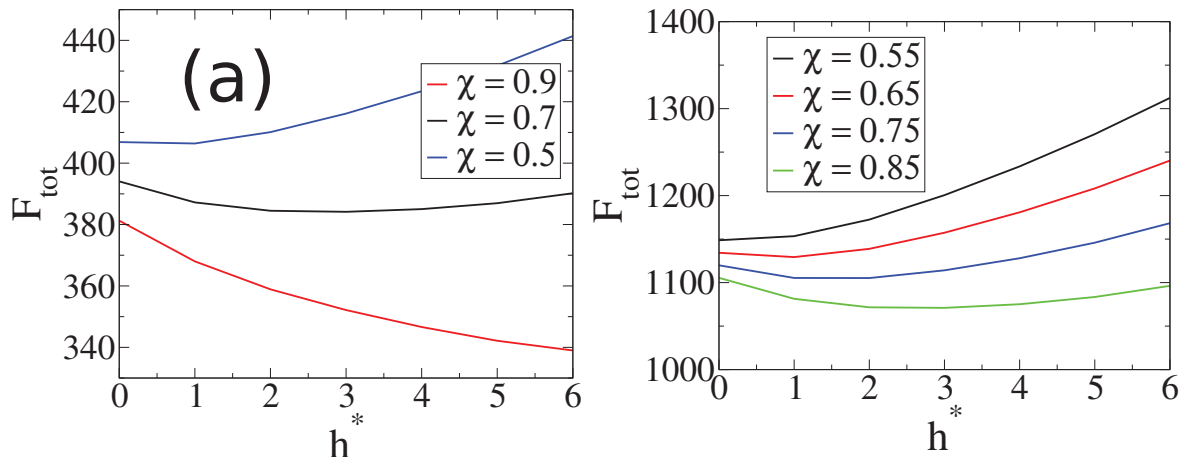


FIGURE IV.10 – Energie totale $F_{tot} = F + W$ en fonction de h^* pour un îlot sur $2 \times 2 = 4$ piliers (a) et $3 \times 3 = 9$ piliers.

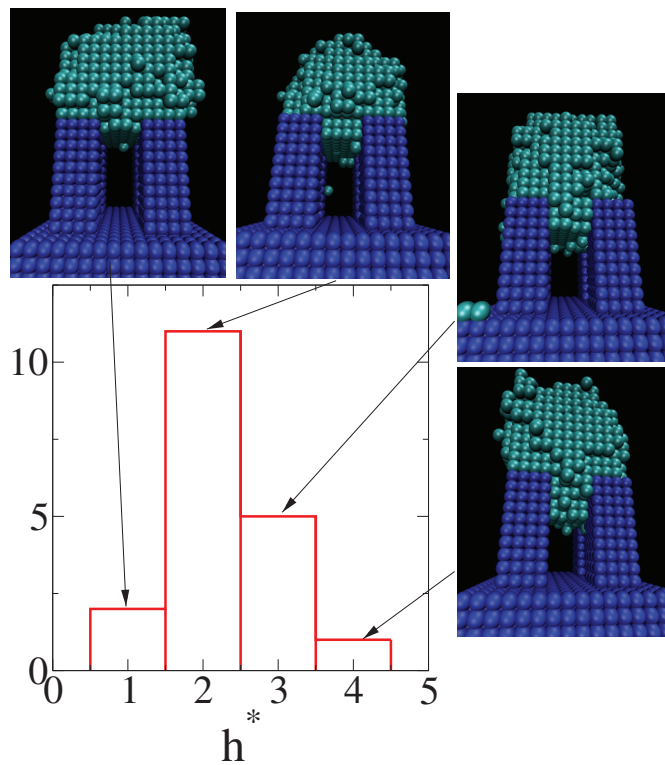


FIGURE IV.11 – Simulations KMC sur 2×2 piliers pour $\chi = 0.7$ et $\epsilon = 7\%$. Histogramme de h^* et images KMC correspondant aux différentes configurations.

Jusqu'à présent, nous avons traité des contraintes introduites par le désaccord de paramètre de maille ϵ dans le régime élastique. Cependant, les valeurs de ϵ que nous avons utilisées, typiquement $\epsilon = 7\%$, correspondent à des conditions dans lesquelles de nombreuses déformations plastiques peuvent être observées. Dans la partie suivante nous allons discuter la limite plastique.

IV.6 Limite plastique : formation de cracks

Il est bien connu qu'au delà d'un désaccord de maille de quelques pourcents des déformations plastiques telles que la formation de dislocations apparaissent [61, 66, 166]. Ces dislocations jouent un rôle crucial dans la relaxation de l'énergie élastique et peuvent donc, en principe, modifier les comportements que nous venons de décrire dans les parties précédentes. La structure intrinsèque de notre modèle KMC ne nous permet pas de traiter ces défauts topologiques. Cependant nous avons pu observer l'apparition de cracks à l'interface pilier/îlot, voir Fig. IV.12(b). Ces cracks nucléent au niveau des bordures de l'interface où la densité d'énergie élastique est maximale et se propagent le long des axes X et Y afin de former une zone vide d'une hauteur monoatomique. Le mécanisme de propagation des cracks correspond à la diffusion des lacunes à l'interface, en d'autres termes les atomes quittent progressivement l'interface formant ainsi une zone de vide. Bien que ces cracks de hauteur atomique ne puissent pas exister physiquement, notamment en raison des forces de Van Der Waals, ils peuvent être interprétés comme des précurseurs à la formation d'une boucle de dislocation. Ainsi, nous pouvons obtenir une condition non locale de formation des cracks en comparant l'énergie d'interface avec l'énergie élastique d'un état CB,

$$\Delta E = 2\chi\ell_p^2\gamma_{av} - Y\epsilon^2\ell_p^3\bar{W}\left(\frac{\ell_0}{\ell_p}, 0\right). \quad (\text{IV.17})$$

En résolvant $\Delta E = 0$, on obtient la valeur critique χ_{crack} de formation d'un crack à ϵ donné :

$$\frac{\ell_p}{\ell_{el}} = \frac{2\chi_{crack}}{\bar{W}\left(\frac{\ell_0}{\ell_p}, 0\right)}. \quad (\text{IV.18})$$

Sur la Fig. IV.12(a) on montre l'évolution de la densité d'énergie élastique remormalisée \bar{W} en fonction ℓ_0/ℓ_p à $h^* = 0$ pour un îlot de $N = 80^3$ atomes. On observe que pour $1 < \ell_0/\ell_p < 2$ la quantité \bar{W} augmente rapidement puis diminue progressivement pour $\ell_0/\ell_p > 2$. Ce résultat laisse envisager qu'il existe une valeur optimale de ℓ_0/ℓ_p correspondant au maximum de \bar{W} pour laquelle l'apparition de cracks est défavorable suivant le critère (IV.17).

IV.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré que les contraintes élastiques dûes au désaccord du paramètre de maille ϵ modifiaient les propriétés morphologiques et les seuils de stabilité de l'état CB d'un îlot déposé sur un substrat patterné à fort rapport d'aspect [69].

En étudiant le mouillage d'un îlot sur un pilier unique en présence de contraintes élastiques, nous avons montré que l'état CB coin (état où le pilier est en contact avec le coin de la facette inférieure de l'îlot, noté $n_s = 2$ dans ce chapitre) est à la fois l'état CB de plus basse énergie et l'état le plus instable par rapport à l'empalement le long du pilier d'où $\chi_{el}(n_s = 2) < \chi_{el}(n_s = 1) < \chi_{el}(n_s = 0)$. Plus généralement, pour une géométrie n_s donnée, nous avons montré que les contraintes élastiques avaient pour effet d'augmenter la stabilité de l'état CB ce qui se traduit par $\chi_c(n_s) < \chi_{el}(n_s)$. De plus, au-delà des états

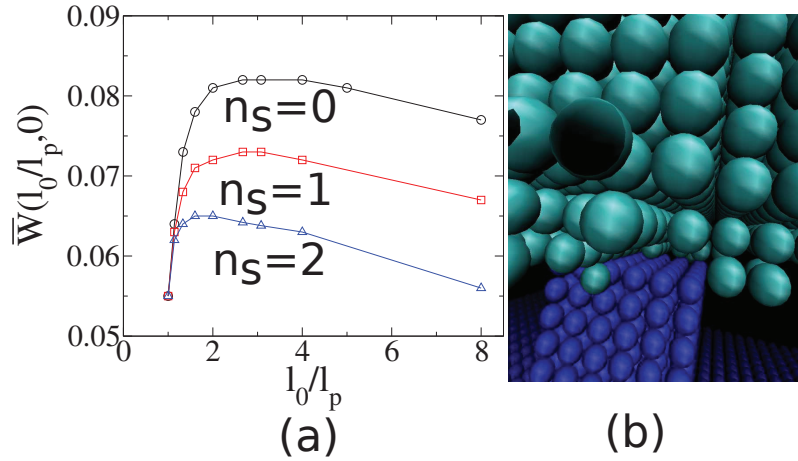


FIGURE IV.12 – (a) Evolution de $\bar{W}(l_0/l_p, h^* = 0)$ en fonction de l_0/l_p avec $\epsilon = 0.07$, $\chi = 0.08$, $\zeta = 0$, $\ell_{el} = 0.82$, $l_0 = 80$ et $l_{pz} = 27$. (b) Image KMC d'un crack à l'interface obtenue pour $l_p = 6$, $\epsilon = 0.07$, $V = 14^3$ and $\chi = 0.15$.

de CB et W déjà connus pour les liquides, nous avons mis en évidence un nouvel état partiellement empalé qui résulte de la compétition entre l'énergie élastique et les énergies de surface/interface. Cet état devrait être observable non seulement pour un îlot sur un pilier unique, mais aussi sur plusieurs piliers, lorsque $\chi_{el} > \chi > \chi_a$.

Nos résultats pourraient permettre de mieux comprendre ou de prédire la stabilité des îlots observés sur des piliers [8, 61]. Finalement, la géométrie d'un îlot solide en état CB sur un pilier est similaire à celle des nanoparticules solides au sommet des nanofils ou nanotubes utilisés pour catalyser la croissance [52, 159, 163]. Or, de nombreuses instabilités sont associées à ces modes de croissance [159]. Nous espérons que nos travaux apporteront de nouveaux éléments pour comprendre la stabilité de ces systèmes, ce qui permettrait par exemple de mieux cerner les différences entre la croissance de nanofils à partir d'un catalyseur liquide (croissance Vapor Solid Liquid) et celle à partir d'un catalyseur solide (croissance Vapor Solid Solid).

Contrôle du mouillage d'un îlot solide sur un substrat de nanotranchées avec une force d'électromigration

Sommaire

V.1	Introduction	84
V.2	Modèle gaz sur réseau 3D avec une force d'électromigration en l'absence d'élasticité	85
V.3	Etude statique de la stabilité d'un îlot sur un substrat composé de nanotranchées sans force d'électromigration	86
V.4	Etude statique de la stabilité d'un îlot sur un substrat composé de nanotranchées en présence d'une force d'électromigration	88
V.4.1	Transition de l'état CB vers l'état W	88
V.4.2	Transition de l'état W vers l'état CB	90
V.4.3	Transition de l'état W vers l'état CF	91
V.4.4	Statique : résultat KMC à $\zeta = 0.2$ et $k_B T / J_1 = 0.5$	92
V.5	Dynamique des transitions	92
V.5.1	Ordre de grandeur	92
V.5.2	Calcul analytique du temps de la transition CB \rightarrow W	94
V.5.3	Dynamique : résultat KMC à $\zeta = 0.2$ et $k_B T / J_1 = 0.5$	96
V.5.4	Comparaison de la théorie avec les limites expérimentales	97
V.6	Conclusion	98

V.1 Introduction

Comme nous l'avons mentionné dans les chapitres précédents, le contrôle du mouillage, de la forme et de la position des nanoparticules sur des substrats représente un enjeu majeur dans le domaine des nanosciences. L'utilisation de substrats patternés permet d'apporter une solution à ces problèmes dans de nombreux cas [8, 61, 75, 166]. Cependant, après le processus de formation de ces hétérostructures, il est difficile de modifier leur ordre, leur position, leur état de mouillage ou encore la forme des cristaux. C'est pourquoi, la plupart du temps, les nanoparticules sur un substrat sont vues comme un réseau morphologiquement statique où seuls les degrés de libertés internes comme la magnétisation ou la charge peuvent être modifiés en utilisant des champs extérieurs. Nous savons qu'un cristal sur un substrat patterné avec un fort rapport d'aspect peut être localement stable dans plusieurs états de mouillage dans les mêmes conditions physiques (température, énergie de surface...). Le but de ce chapitre est de montrer qu'il est possible de modifier les seuils de stabilité de ces états en utilisant un faisceau d'électrons et ainsi contrôler les degrés de liberté morphologiques.

Le contrôle des états de mouillage a déjà été étudié pour les liquides en utilisant des techniques d'électromouillage [89] ou encore en injectant un gaz au niveau du substrat [85]. Lorsqu'un cristal est soumis à un champ électrique un courant électrique à l'intérieur du volume apparaît. Sous l'action du flux d'électrons et du champ électrique, les atomes du cristal subissent une force d'électromigration F [14, 138]. Cette force d'électromigration possède deux contributions $F = F_d + F_w = eEZ_d + eEZ_w$ avec e la charge électronique, Z la valence atomique effective et E le champ électrique appliqué. Le premier terme F_d est appelé la force directe et correspond à l'interaction directe entre le champ E et les atomes. Le second terme F_w est appelé "wind force" et prend en compte le transfert du moment entre les électrons incidents et les atomes. Généralement, et spécialement pour les métaux, la force F_d est très inférieure à F_w ce qui nous permet d'écrire $F \approx eEZ_d$. L'effet de la force d'électromigration sur les cristaux pour introduire des instabilités menant au regroupement de marches [54, 83, 139], modifier la morphologie de surface [124] et la distribution des adatoms sur les terrasses [59, 122], ou entraîner la migration de lacune et de défauts dans le volume du cristal [84, 150]. Plus récemment, il a été montré qu'il était possible de déplacer un nanocristal de fer à l'intérieur d'un nanotube de carbone en utilisant une force d'électromigration produite par un courant électrique.

Suivant cette idée, dans ce chapitre, nous proposons d'utiliser une force d'électromigration générée non pas par un champ électrique mais par un flux d'électrons, pouvant par exemple être produit par un microscope électronique à transmission TEM, afin de contrôler l'état de mouillage d'un îlot sur un substrat patterné. Dans ce cas, le phénomène d'électromigration est essentiellement localisé à la surface du cristal et seule la force F_w intervient dans l'expression de la force d'électromigration. En adoptant une approche balistique classique pour traiter l'action des électrons sur les atomes, nous montrerons que la force d'électromigration permet de modifier, ou de biaiser, les taux de transition des adatoms favorisant les transitions dans le sens de la force et ainsi créer un flux de masse renforçant ou s'opposant à celui dicté par la différence de potentiel chimique. Ainsi, nous proposons de contrôler les transitions d'un état CB vers un état de W, et inversement, dans le cas d'un îlot sur une tranchée en utilisant un flux d'électrons. Une attention particulière sera apportée concernant la possibilité de contrôler ces transitions expérimentalement sans altérer la qualité du système, c'est-à-dire sans créer de défauts cristallins.

V.2 Modèle gaz sur réseau 3D avec une force d'électromigration en l'absence d'élasticité

Nous utilisons le même modèle de gaz sur un réseau cubique de paramètre de maille a [67, 113, 143] que celui présenté dans le chapitre 2 auquel nous ajouterons les effets de l'électromigration. Le système que nous allons utiliser dans ce chapitre est composé d'un îlot sur un substrat composé de nanotranchées parallèles de section carrée. On se place dans la limite macroscopique où la taille du cristal est du même ordre de grandeur ou plus grande que la distance λ correspondant à la période des tranchées.

On considérera une boîte de simulation de volume $L_x \times L_y \times L_z$, périodique dans les directions x et y , composée par une tranchée de largeur et de hauteur $\lambda/2$ parallèle à l'axe y . Etant donné que le système est périodique dans la direction x , la boîte de simulation représente un réseau infini de tranchées parallèles séparées par une distance $\lambda = L_x$.

Afin d'étudier le comportement d'un cristal sur un substrat nanopatterné en présence d'une force d'électromigration, nous avons utilisé des simulations KMC 3D vérifiant les mêmes règles et critères que celles présentées dans le premier chapitre¹. Ainsi, nous supposerons que le substrat est gelé de telle sorte que seuls les atomes de l'absorbat peuvent bouger. Nous supposerons également que la mobilité des atomes de l'absorbat sur le substrat est très faible afin de pouvoir négliger la diffusion des adatoms sur le substrat. Dans ce modèle, la fréquence de saut des atomes en surface est donnée par

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (\text{V.1})$$

avec ΔE une barrière d'énergie, ν_0 la fréquence d'essai et T la température. En suivant la démarche usuelle [79, 88] pour inclure les forces d'électromigration dans les fréquences de saut, la barrière d'énergie se décompose en deux parties $\Delta E = E + E_M$. La première contribution $E = \sum_i n_i J_i$ avec $i = 1, 2, 1_s, 2_s$ prend en compte la brisure des liaisons due au détachement d'un atome de son site initial, voir chapitre 1.

La seconde contribution E_M correspond au changement effectif de la barrière en présence d'une force d'électromigration \vec{F} . Pour simplifier l'étude on supposera que la force de migration est constante et dirigée le long de l'axe z orthogonal à l'orientation moyenne du substrat. Notons que cette supposition néglige les possibles phénomènes de déflexions du faisceau d'électrons causés par le cristal ou le substrat mais conserve l'ingrédient principal, c'est-à-dire l'existence d'une force moyenne dirigée le long du faisceau. Dans ce cas, nous avons $E_M = \vec{F} \cdot \delta \vec{r}$ avec $|\delta \vec{r}| = a/2$ la norme du déplacement d'un adatome de sa position d'équilibre jusqu'à la position de la barrière.

Maintenant que nous avons présenté le modèle et la manière d'inclure les forces d'électromigration dans le code KMC, nous allons commencer par rappeler les résultats principaux obtenus par Olivier Pierre-Louis et Yukio Saito [113] concernant l'étude statique de la stabilité d'un îlot sur un substrat composé de nanotranchées en l'absence de force d'électromigration.

1. A une exception près, il ne s'agit pas d'un algorithme n-fold ways mais d'un algorithme KMC avec une classe par évènement ce qui ne change en rien la physique du problème et le résultat des simulations. La raison qui nous a poussé à effectuer ce changement dans la structure du code vient du fait qu'il n'est pas aisé de dénombrer les classes d'évènements en présence d'une force extérieure.

V.3 Etude statique de la stabilité d'un îlot sur un substrat composé de nanotranchées sans force d'électromigration

Comme nous l'avons vu pour les liquides, les propriétés de mouillage sont généralement définies à partir de l'angle de contact microscopique θ , aussi appelé angle de Young. Pour les solides facettés, *i.e.* non isotropes, l'angle θ peut seulement prendre un nombre fini de valeurs ce qui ne permet pas de décrire le mouillage solide de manière rigoureuse en terme d'angles de contact. De ce fait, il est plus approprié d'utiliser le paramètre χ pour décrire l'interaction entre les atomes d'un cristal et ceux du substrat. De même, on peut quantifier la géométrie de mouillage grâce au paramètre

$$\psi = \mathcal{N}_{AV}/\mathcal{N}_{AS}, \quad (\text{V.2})$$

avec \mathcal{N}_{AV} le nombre d'atomes de l'absorbat en contact avec du vide et \mathcal{N}_{AS} le nombre d'atomes de l'absorbat en contact avec le substrat. Les simulations KMC réalisées par Olivier Pierre-Louis et Yukio Saito [113] ont montré qu'il existe trois états de mouillage similaires à ceux observés pour les liquides : un état CB où la tranchée reste vide, un état de W où la partie de la tranchée en-dessous de l'îlot est remplie par l'absorbat et un état CF pour Capillary Filling où la tranchée est remplie complètement (similaire à un état d'imbibition I comme celui présenté dans la section III.3.2), voir Fig. V.1. En utilisant λ comme l'unité de longueur et en définissant l'énergie libre normalisée Δ comme l'énergie libre de surface totale moins l'énergie du substrat sur une période λ , divisé par $\gamma_{100}\lambda^2$. Les énergies des états CB, W et CF à l'équilibre, à volume fixé $v = Na^3/\lambda^3$, s'écrivent

$$\Delta_{CB} = 2[2v(2 - \chi)]^{1/2}, \quad (\text{V.3})$$

$$\Delta_W = 2[2v(3 - 4\chi)]^{1/2}, \quad (\text{V.4})$$

$$\Delta_{CF} = 4v(2 - 3\chi) + 1/2. \quad (\text{V.5})$$

Comme on peut le voir sur la Fig. V.3(a), ces résultats analytiques sont en bon accord avec les simulations KMC réalisées à $T/J_1 = 0.5$ puis brutalement refroidies afin de diminuer la rugosité microscopique des facettes sans affecter la configuration globale de l'îlot. A partir de la forme d'équilibre il est notamment possible de d'obtenir les expressions de ψ

$$\psi_{CB} = 7 - 2\chi, \quad (\text{V.6})$$

$$\psi_W = 2 - 2\chi, \quad (\text{V.7})$$

$$\psi_{CF} = \frac{1}{3} + \frac{1}{12v}. \quad (\text{V.8})$$

Ces résultats sont tracés sur la Fig. V.3(b) sous la forme d'une boucle d'hysteresis donnant les domaines de stabilité des états CB, W et CF. Encore une fois, il y a une bonne correspondance entre les résultats analytiques et les simulations KMC. Notons qu'il est possible d'améliorer le modèle analytique en prenant en compte les facettes (110) et (111), voir les courbes en pointillés sur la Fig. V.3(b) mais nous ne rentrerons pas dans les détails.

En comparant les énergies données par (V.3),V.4,V.5) il est possible de définir l'état fondamental, *i.e.* de plus basse énergie. On trouve ainsi que, l'état fondamental est CB

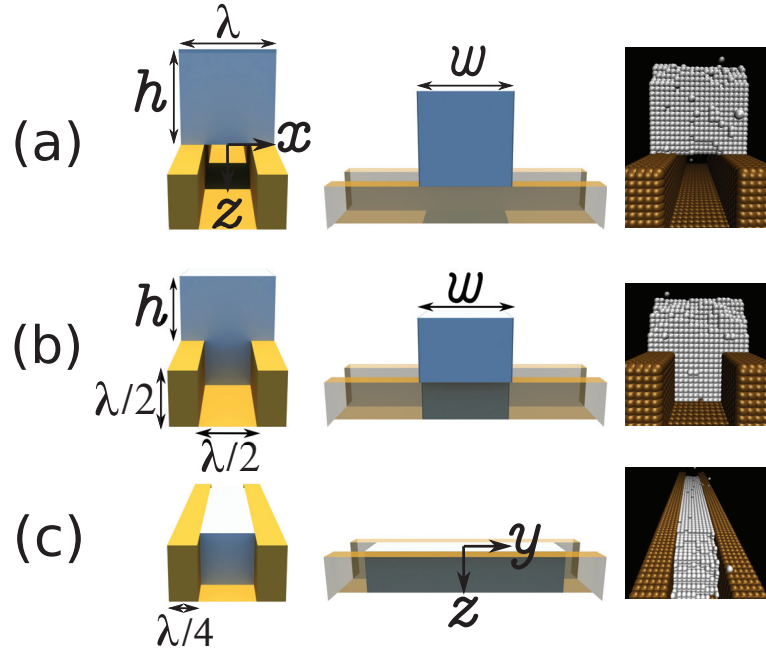


FIGURE V.1 – Schéma et images KMC d'un cristal de $N = 20^3$ atomes sur une tranchée caractérisée par $\lambda = 20a$: (a) CB, (b) W et (c) CF.

pour $\chi < \chi_{CB|W}$, W pour $\chi_{CB|W} < \chi < \chi_{W|CF}$ et CF pour $\chi > \chi_{W|CF}$, avec

$$\chi_{CB|W} = \frac{1}{3} \quad (\text{V.9})$$

$$\chi_{W|CF} = \frac{2}{3} - \frac{1}{72v} (5 + 4(6v + 1)^{1/2}) \quad (\text{V.10})$$

comme il est indiqué sur l'axe des abscisses sur la Fig. V.3(b). Cependant, les auteurs ont observé que l'hysteresis trouvé avec les simulations KMC, et les transitions d'un état vers un autre ne correspondaient pas aux valeurs (V.9,V.10) donnant les limites des états fondamentaux. Pour expliquer cette différence, il faut calculer en détail les domaines de stabilité des différents états. Le résultat de l'étude de la stabilité donne que l'état CB est stable avec $h^* = 0$ lorsque $\chi \leq \chi_{CB \rightarrow W}$, avec

$$\chi_{CB \rightarrow W} = \frac{1}{2}. \quad (\text{V.11})$$

Quand $\chi > \chi_{CB \rightarrow W}$, l'état CB devient instable et collapse irréversiblement vers l'état W en transférant progressivement les atomes de la facette supérieure repérée par h vers la facette inférieure repérée par h^* , voir Fig. V.2(a). Cette transition, correspondant à une transition sous-critique du premier ordre, est représentée par la flèche en pointillés à la fin de la branche de l'état CB sur la Fig. V.3(b). Concernant la stabilité de l'état W, plusieurs scénarii peuvent exister, la formation d'un front d'avancement (ou d'un doigt) de longueur c peut transformer l'état de W en un état de CB si ($c < 0$) et inversement en un état de CF si ($c > 0$), voir Fig. V.2(b,c). La limite de stabilité de l'état W correspondant à ces deux transitions est donnée par

$$\chi_{W \rightarrow CB} = \frac{1}{3} - \frac{1}{36v} [1 + (1 + 30v)^{1/2}], \quad (\text{V.12})$$

$$\chi_{W \rightarrow CF} = \frac{2}{3} - \frac{1}{36v} [1 + (1 + 6v)^{1/2}], \quad (\text{V.13})$$

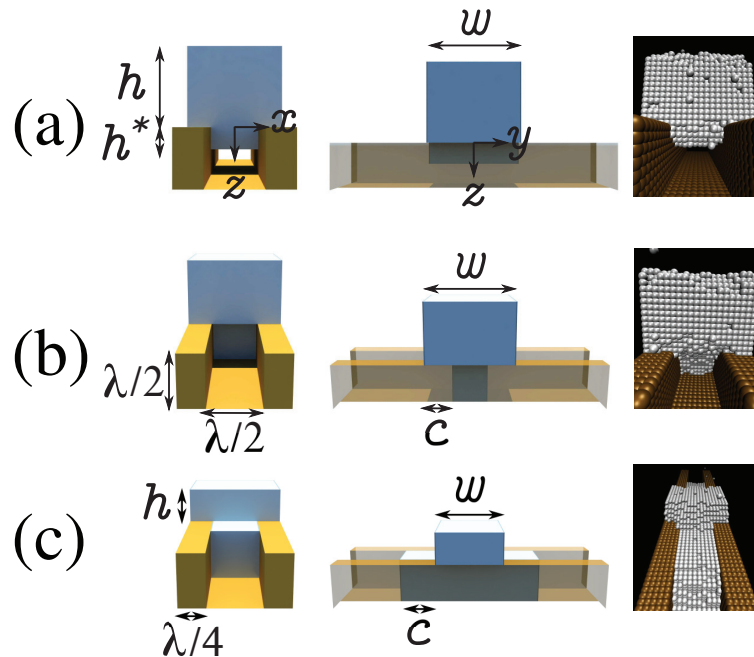


FIGURE V.2 – Schéma et images KMC d'un cristal de $N = 20^3$ atomes sur une tranchée caractérisée par $\lambda = 20a$ durant les transitions : (a) $CB \rightarrow W$, (b) $W \rightarrow CB$ et (c) $W \rightarrow CF$.

et est en accord avec les simulations, voir la flèche en pointillés aux extrémités de la branche W sur la Fig. V.3(b).

A ce niveau, nous pouvons faire deux remarques. Premièrement, à partir de l'énergie du système, on peut montrer que l'état de W ne coexiste jamais avec un front d'avancement de longueur c finie. Ces états où coexistent un îlot et un front de longueur finie sont attendus en présence de "posts" qui sont capables de piéger la surface libre [30], cependant ceci n'est pas le cas en présence de tranchées [57, 130]. Deuxièmement, la transition $W \rightarrow CF$ est bien connue et a déjà été observée pour des gouttes liquides [30, 130], il en est de même pour la transition inverse $W \rightarrow CB$ [57] qui représente toujours un sujet actif de recherche. Pour finir, la stabilité de l'état CF est plus complexe. A ce stade, nous mentionnerons seulement que lorsque v devient grand, l'instabilité correspondant à la transition $CF \rightarrow W$ apparaît à $\chi_{CF \rightarrow W} = 1/3$, le lecteur trouvera plus de détails en consultant les travaux originaux [113]. Pour résumer ce paragraphe, nous avons montré qu'un îlot solide sur un substrat composé de tranchées parallèles peut se trouver dans trois états CB, W et CF. La stabilité de ces états est décrite par une double boucle d'hysteresis montrant explicitement l'existence de multistabilité.

V.4 Etude statique de la stabilité d'un îlot sur un substrat composé de nanotranchées en présence d'une force d'électromigration

V.4.1 Transition de l'état CB vers l'état W

Conformément aux observations issues des simulations KMC, la transition $CB \rightarrow W$ s'opère par un flux d'atomes en surface migrant des facettes supérieures vers les facettes

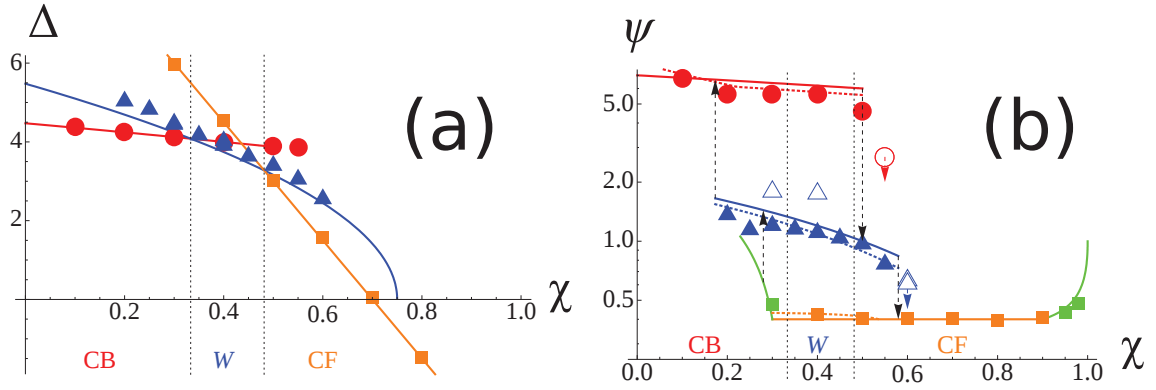


FIGURE V.3 – Simulations KMC et modèle, avec $k_B T/J_1 = 0.5$, $\zeta = 0.2$ et $v = 1.25$ (correspondant à $N = 10^4$). Les symboles indiquent les différents états : CF \square , W \triangle et CB \circ . Les lignes verticales en pointillés séparent les différents états de plus basses énergies (indiqué proche de l'abscisse). (a) Énergie normalisée Δ correspondant aux équations (V.3), (V.4) et (V.5). (b) Diagramme de la double boucle d'hysteresis du paramètre ψ . Courbe pleine : modèle avec seulement les facettes (100). Courbes en pointillés : modèle avec toutes les facettes. Les symboles ouverts indiquent les simulations non équilibrées. Les deux points au-dessus de l'état W sont obtenus avec des conditions initiales différentes. Voir [113].

inférieures le long des parois latérales de l'îlot. Afin de calculer le seuil de stabilité de l'état CB en présence d'une force d'électromigration F il faut écrire l'expression de l'énergie totale du système dans un état CB partiellement empalé, *i.e.* $h^* > 0$ voir Fig. V.2(a). L'énergie totale du système s'écrit comme la somme d'une énergie de surface/interface E et d'une énergie prenant en compte le travail des forces d'électromigration $E_{em} = -\int_V Fz/a^3 dV$. L'expression analytique de l'énergie totale $E + E_{em}$ de l'état CB partiellement empalé s'écrit

$$\begin{aligned} \frac{E_{CB \rightarrow W}}{\gamma_{av}} = & 2h\lambda + \frac{3}{2}w\lambda + h^*\lambda + (1 - 2\chi)\left(\frac{\lambda}{2}w + 2wh^*\right) \\ & - \frac{F}{\gamma_{av}a^3}\left(\frac{\lambda wh^{*2}}{4} - \frac{\lambda wh^2}{2}\right). \end{aligned} \quad (\text{V.14})$$

En utilisant la conservation du volume $V = \lambda wh + \frac{\lambda}{2}wh^*$, l'expression (V.14) devient,

$$\begin{aligned} \frac{E_{CB \rightarrow W}}{\gamma_{av}} = & \frac{2V}{w} + \frac{3}{2}w\lambda + (1 - 2\chi)\left(\frac{\lambda}{2}w + 2wh^*\right) \\ & - \frac{F}{\gamma_{av}a^3}\left(\frac{\lambda h^*w}{8} - \frac{V^2}{2w\lambda} + \frac{Vh^*}{2}\right). \end{aligned} \quad (\text{V.15})$$

On suppose que la dynamique de relaxation est suffisamment rapide pour qu'à chaque instant le système ait atteint sa forme d'équilibre. La largeur d'équilibre w_{eq} de l'îlot s'obtient en résolvant l'équation $\partial_w E_{CB \rightarrow W} / \gamma_{av} = 0$,

$$w_{eq} = \left(\frac{2V + \frac{FV^2}{2\lambda\gamma_{av}a^3}}{\frac{3\lambda}{2} + (1 - 2\chi)\left(2h^* + \frac{\lambda}{2}\right) - \frac{F\lambda h^{*2}}{8\gamma_{av}a^3}} \right)^{1/2} \quad (\text{V.16})$$

ce qui donne

$$\begin{aligned} \frac{E_{CB \rightarrow W}}{\gamma_{av}} = & \quad 2(2V + \frac{FV^2}{2\lambda\gamma_{av}a^3})^{1/2} \\ & \times \left(\frac{3\lambda}{2} + (1-2\chi)\left(\frac{\lambda}{2} + 2h^*\right) - \frac{F\lambda h^{*2}}{8\gamma_{av}a^3} \right)^{1/2} \\ & - \frac{FVh^*}{2\gamma_{av}a^3}. \end{aligned} \quad (\text{V.17})$$

Finalement, en introduisant les unités réduites adimensionnées

$$\bar{F} = \frac{F\lambda}{\gamma_{100}\lambda^2} N \quad (\text{V.18})$$

et

$$v = N\Omega/\lambda^3, \quad (\text{V.19})$$

la force critique \bar{F}_\downarrow donnant la condition de stabilité de l'état CB est donnée par $\lim_{h^* \rightarrow 0} \partial_{h^*} E_{CB \rightarrow W} / \gamma_{av} = 0$ vérifie l'équation

$$(1-2\chi)\left(2 + \frac{\bar{F}_\downarrow}{2}\right)^{1/2} = \frac{\bar{F}_\downarrow}{4v^{1/2}}(2-\chi)^{1/2}, \quad (\text{V.20})$$

Nous retrouvons que l'état CB est stable en absence de force d'électromigration, *i.e.* $\bar{F} = 0$, pour $\chi \in [0; 0.5]$. A présent, nous pouvons faire un calcul équivalent pour la transition inverse, W vers CB.

V.4.2 Transition de l'état W vers l'état CB

Le chemin emprunté par l'îlot pour la transition $W \rightarrow CB$ correspond à l'avancement d'un front à l'intérieur de la tranchée. Ainsi la matière issue de la tranchée va progressivement former une nouvelle couche sur la facette supérieure de l'îlot permettant à l'îlot de retourner vers un état CB. La progression du front de démouillage est caractérisée par la variable $c \geq 0$, voir Fig. V.2(b). Dans ce modèle, on considèrera que le front de démouillage ne possède que des facettes (100). L'énergie du système durant cette transition se calcule de manière analogue à la transition $CB \rightarrow W$, on obtient

$$\begin{aligned} \frac{E_{W \rightarrow CB}}{\gamma_{av}} = & \quad 2h\lambda + \lambda w + \frac{\lambda^2}{2} + c\lambda + \lambda(1-2\chi)(2w-3c) \\ & + \frac{F}{\gamma_{av}a^3} \left(\frac{\lambda^3(w-2c)}{16} - \frac{\lambda w h^2}{2} \right). \end{aligned} \quad (\text{V.21})$$

En utilisant la conservation du volume $V = \lambda w h + \frac{\lambda^2}{4}(w-2c)$, on peut calculer la largeur d'équilibre de l'îlot durant la transition,

$$w_{eq} = \left(\frac{2V + \lambda^2 c - \frac{F}{\gamma_{av}a^3} \left(\frac{V^2}{2\lambda} + \frac{\lambda^3 c^2}{8} + \frac{V\lambda c}{2} \right)}{\lambda(3-4\chi) + \frac{F\lambda^3}{32\gamma_{av}a^3}} \right)^{1/2}. \quad (\text{V.22})$$

Ce qui donne

$$\begin{aligned}
 \frac{E_{W \rightarrow CB}}{\gamma_{av}} = & 2(2V + \lambda^2 c - \frac{F}{\gamma_{av} a^3} (\frac{V^2}{2\lambda} + \frac{\lambda^3 c^2}{8} + \frac{V\lambda c}{2}))^{1/2} \\
 & \times (\lambda(3 - 4\chi) + \frac{F\lambda^3}{32\gamma_{av} a^3})^{1/2} + 2c\lambda(3\chi - 1) \\
 & + \frac{FV\lambda}{4\gamma_{av} a^3}.
 \end{aligned} \tag{V.23}$$

La condition de stabilité de l'état de W s'obtient en résolvant $\lim_{c \rightarrow 0} \partial_c E_{W \rightarrow CB} / \gamma_{av} = 0$. Finalement, on obtient l'équation donnant la force critique \bar{F}_\uparrow correspondant à limite de stabilité de l'état de W pour la transition $W \rightarrow CB$

$$(1 - 3\chi)(2 - \frac{\bar{F}_\uparrow}{2})^{1/2} = \frac{1}{2v^{1/2}}(1 - \frac{\bar{F}_\uparrow}{2})(3 - 4\chi + \frac{\bar{F}_\uparrow}{32v})^{1/2}. \tag{V.24}$$

Lorsque la force d'électromigration est nulle, *i.e.* $\bar{F} = 0$, on retrouve que le domaine de stabilité de l'état W est $\chi \in [\chi_{W \rightarrow CB}; \chi_{W \rightarrow CF}]$ donné par (V.12). Comme nous l'avons vu, lorsque le mouillage est important, l'état de W peut lui même devenir instable et transiter vers un état CF.

V.4.3 Transition de l'état W vers l'état CF

Lorsque la mouillabilité χ ou la force d'électromigration F deviennent importantes, l'état W devient instable et transite vers un état où la tranchée est remplie par l'absorbat. Cet état est appelé Capillary Filling (CF). A l'instar de la transition $W \rightarrow CB$, la transition $W \rightarrow CF$ fait intervenir un front d'avancement à l'intérieur de la tranchée caractérisé par $c \leq 0$, voir Fig. V.2(c). De même, nous supposons que le front ne possède que des facettes (100). L'énergie du système durant l'avancement du front s'écrit

$$\begin{aligned}
 \frac{E_{W \rightarrow CF}}{\gamma_{av}} = & 2h\lambda + \lambda w + \frac{\lambda^2}{2} + c\lambda + \lambda(1 - 2\chi)(2w + 3c) \\
 & - \frac{F}{\gamma_{av} a^3} \left(\frac{\lambda^3(w + 2c)}{16} - \frac{\lambda w h^2}{2} \right).
 \end{aligned} \tag{V.25}$$

En utilisant la conservation du volume $V = \lambda w h + \frac{\lambda^2}{4}(w + 2c)$, on déduit la forme d'équilibre

$$w_{eq} = \left(\frac{2V - \lambda^2 c - \frac{F}{\gamma_{av} a^3} (-\frac{V^2}{2\lambda} - \frac{\lambda^3 c^2}{8} + \frac{V\lambda c}{2})}{\lambda(3 - 4\chi) - \frac{F\lambda^3}{32\gamma_{av} a^3}} \right)^{1/2}, \tag{V.26}$$

d'où

$$\begin{aligned}
 \frac{E_{W \rightarrow CF}}{\gamma_{av}} = & 2(2V - \lambda^2 c - \frac{F}{\gamma_{av} a^3} (-\frac{V^2}{2\lambda} - \frac{\lambda^3 c^2}{8} + \frac{V\lambda c}{2}))^{1/2} \\
 & \times (\lambda(3 - 4\chi) - \frac{F\lambda^3}{32\gamma_{av} a^3})^{1/2} - 2c\lambda(3\chi - 2) \\
 & - \frac{FV\lambda}{4\gamma_{av} a^3}.
 \end{aligned} \tag{V.27}$$

Finalement, on résolvant $\lim_{c \rightarrow 0} \partial_c E_{W \rightarrow CF} / \gamma_{av} = 0$, on obtient l'équation donnant la force critique \bar{F}_I correspondant à la limite de stabilité de l'état W pour la transition $W \rightarrow CF$,

$$(2 - 3\chi)(2 + \frac{\bar{F}_I}{2})^{1/2} = \frac{1}{2v^{1/2}}(1 + \frac{\bar{F}_I}{2})(3 - 4\chi - \frac{\bar{F}_I}{32v})^{1/2}. \quad (\text{V.28})$$

A présent nous allons confronter les résultats analytiques donnant les seuils de stabilité des différentes transitions avec les résultats issus des simulations KMC.

V.4.4 Statique : résultat KMC à $\zeta = 0.2$ et $k_B T / J_1 = 0.5$

Dans cette partie nous allons présenter les résultats des simulations KMC et les comparer aux résultats du modèle analytique présentés ci-dessus. Les simulations KMC ont été réalisées à $\zeta = 0.2$ et $k_B T / J_1 = 0.5$. Le système correspond à un îlot de $N = 20^3$ atomes déposés sur une tranchée avec $\lambda = 20a$. La figure V.4 montre les images KMC d'un cycle réversible de transition de mouillage $CB \rightarrow W \rightarrow CB$ à $\chi = 1/3$. Ce cycle est obtenu en appliquant successivement une force d'électromigration $\bar{F} = 0$, $\bar{F} = 2.22$, $\bar{F} = 0$, $\bar{F} = -2.22$ et $\bar{F} = 0$ ($|\bar{F}| = 2.22$ correspond à $|F| / (a^{-1} J_1) = 5 \times 10^{-3}$). Les phases du cycle à $\bar{F} = 0$ présentées sur la Fig. V.4(a,c,e) montrent que les états obtenus après avoir coupé la force d'électromigration sont stables. La courbe en-dessous des images KMC donne l'évolution du centre de masse de l'îlot $Z_{c.m.}$ durant le cycle. On remarque des paliers sur lesquels le centre de masse n'évolue pas. Ces paliers apparaissent durant la transition $W \rightarrow CB$ et correspondent au blocage temporaire du front d'avancement à l'intérieur de la tranchée pour des valeurs de c intermédiaires. Ces paliers sont d'autant plus importants dès lors que la force $|F|$ est proche de la force critique $|F_{\uparrow}|$. Lorsque la force appliquée est nettement plus grande que la force critique ces paliers disparaissent, cependant une force trop forte peut décoller l'îlot du substrat ce qui représente une limite supérieure pour la transition $W \rightarrow CB$.

Sur la Fig. V.5, on représente le diagramme de stabilité des états CB, W et CF sous forme d'une boucle d'hysteresis dans l'espace des phases (\bar{F}, χ) . Les courbes noire, rouge et bleue correspondent respectivement aux seuils de stabilité pour les transitions $CB \rightarrow W$, $W \rightarrow CB$ et $W \rightarrow CF$ donnés par les équations (V.20), (V.24) et (V.28). De plus, lorsque \bar{F} change de signe, ces résultats indiquent que l'on peut stabiliser des états qui n'existeraient pas en l'absence de force extérieure. On observe un bon accord qualitatif entre les simulations et le modèle analytique. Cependant, on observe une légère différence entre les points KMC et les courbes analytiques qui surestiment les seuils. Cette différence est peut être la signature montrant qu'il faut prendre en compte les facettes (110) et (110) pour obtenir des résultats analytiques plus proches des simulations KMC.

V.5 Dynamique des transitions

V.5.1 Ordre de grandeur

Dans cette partie, afin de compléter l'étude statique nous donnant le seuil de stabilité des différentes transitions, nous allons discuter les ordres de grandeur des temps caractéristiques des transitions. En effet, il est possible d'extraire les ordres de grandeurs ainsi que les lois d'échelles des temps des transitions en inspectant les mécanismes mis en jeu dans la dynamique. Comme nous l'avons vu, les différentes transitions se produisent par un transfert de masse correspondant à la diffusion des adatoms le long des facettes de l'îlot créant un flux total de masse J . Premièrement, dans la limite des grandes forces, c'est-à-dire lorsque la force engendrée par la différence de potentiel chimique est nettement plus faible que la force d'électromigration, le gradient de potentiel suivi par une particule

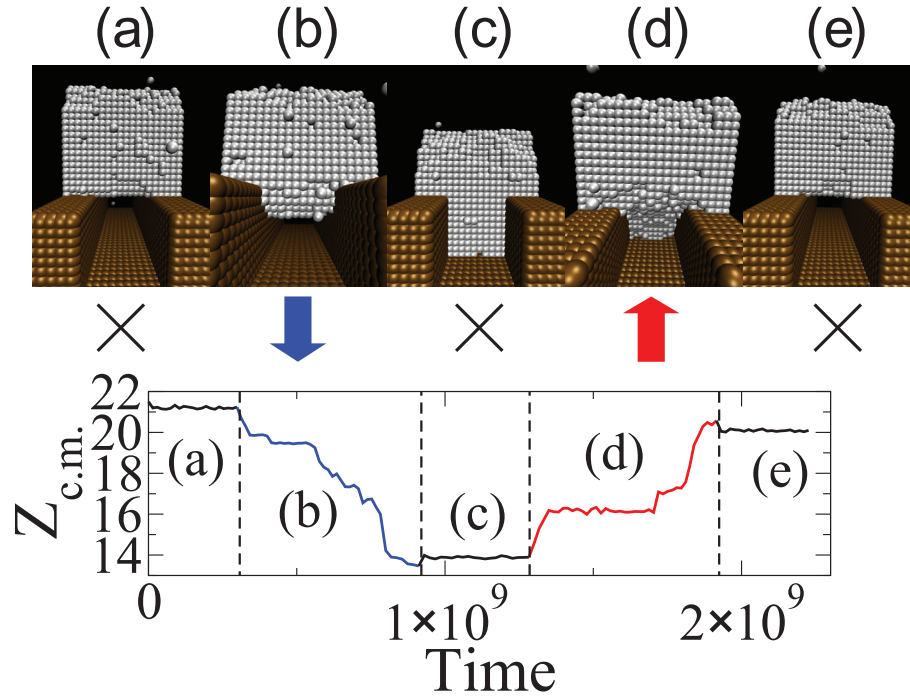


FIGURE V.4 – Contrôle du cycle de transition de mouillage en utilisant un faisceau d'électrons perpendiculaire au substrat. La nanoparticule transite d'un état CB (a,e) vers un état de W (b) sous l'action de la force d'électromigration. Le cycle $CB \rightarrow W \rightarrow CB$ est obtenu en prenant $\bar{F} = 0$, $\bar{F} = 2.22$, $\bar{F} = 0$, $\bar{F} = -2.22$ et $\bar{F} = 0$. Paramètres des simulations KMC : $\zeta = 0.2$, $k_B T / J_1 = 0.5$, $N = 20^3$, $\lambda = 20a$ et $\chi = 1/3$. En-dessous des images KMC on représente l'évolution de la position du centre de masse $Z_{c.m.}$ durant le cycle.

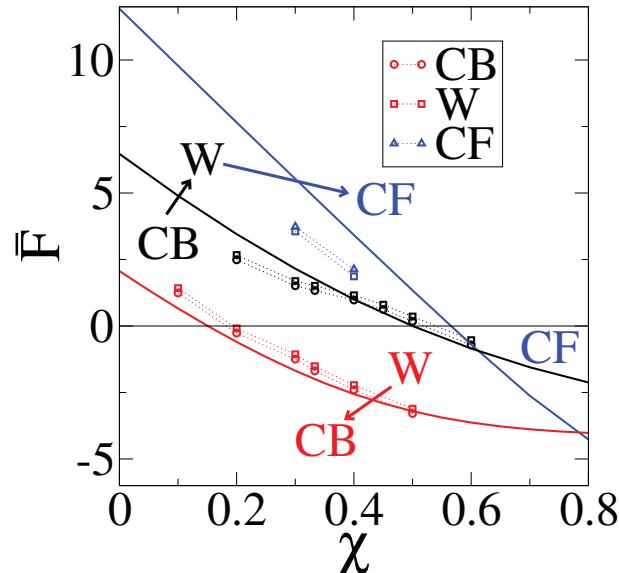


FIGURE V.5 – Diagramme de phase montrant la multistabilité et de l'hysteresis. La courbe noire correspond à l'équation (V.20), la courbe rouge à l'équation (V.24) et la courbe bleue à l'équation (V.28). Les symboles représentent les résultats des simulations KMC : CB (cercle), W (carré) et CF (triangle). Paramètres des simulations KMC : $\zeta = 0.2$, $T = 0.5$, $N = 20^3$ et $\lambda = 20a$.

à la surface est $\sim F$. En supposant que la mobilité des atomes sur les facettes est $\frac{DC_{eq}}{k_B T}$, le flux de masse total s'écrit $J \sim \ell DC_{eq}(F/k_B T)$ avec ℓ la longueur caractéristique de l'îlot, D le coefficient des adatoms et C_{eq} la concentration d'équilibre des adatoms sur les facettes. Deuxièmement, la conservation de la masse impose que $J \sim dN/dt \sim d(\ell^3/\Omega)/dt$ avec Ω le volume atomique et $N = \ell^3/\Omega$ le nombre total d'atomes de l'îlot. En combinant les deux expressions de J , on trouve $d\ell/dt \sim DC_{eq}F/(\ell k_B T)$. Etant donné que l'îlot est déplacé d'une distance $\sim \lambda$ durant la transition, on obtient le temps total de la transition

$$\mathcal{T} \sim \ell \lambda k_B T / (\Omega DC_{eq} |F|). \quad (\text{V.29})$$

En prenant pour système physique, $\ell \sim 10^2 a$, $DC_{eq} \sim 10^9 \text{s}^{-1}$, $k_B T \sim 0.1 \text{eV}$, et des forces d'électromigration forces du même ordre de grandeur que les forces critiques correspondant au seuil de stabilité, on trouve que les temps de transition sont de l'ordre de la seconde.

A présent, nous allons déterminer une expression plus précise du temps de transition de la transition $\text{CB} \rightarrow \text{W}$ par une approche plus détaillée.

V.5.2 Calcul analytique du temps de la transition $\text{CB} \rightarrow \text{W}$

Nous venons de voir une analyse qualitative qui nous permet d'obtenir le comportement du temps de transition \mathcal{T} . De plus, nous avons vu que dans la limite des grandes forces le comportement de \mathcal{T} en $1/|F|$ était en accord avec les simulations KMC pour les deux transitions $\text{CB} \rightarrow \text{W}$ et $\text{W} \rightarrow \text{CB}$. Dans cette partie nous allons déterminer analytiquement la formule du temps de transtion \mathcal{T}_\downarrow de la transition $\text{CB} \rightarrow \text{W}$.

Tout d'abord en supposant, comme précédemment, que la force d'électromigration est parallèle à l'axe z et dérive donc d'un potentiel linéaire, on peut scinder les taux de transition en deux contributions :

$$\nu_i = \nu_1 \exp\left(\frac{Fa}{2k_B T}\right), \quad (\text{V.30})$$

avec $\nu_1 = \nu_0 \exp\left(\frac{-\sum_i n_i J_i}{k_B T}\right)$ la contribution dûe aux énergies de liens et $\exp\left(\frac{Fa}{2k_B T}\right)$ le biais introduit par la force d'électromigration. En discrétisant l'axe z , on repère la position des adatoms par $z = na$ où a est le pas de discrétisation correspondant au paramètre de maille de l'îlot et n un entier. En considérant la diffusion des adatoms sur une surface plane comme un processus de Markov sur n , on peut écrire une équation maîtresse portant sur la probabilité $P_n(t)$ de trouver un adatome à la position n et au temps t

$$\frac{P_n(t + \Delta t) - P_n(t)}{\Delta t} = \nu_{n-1} P_{n+1}(t) + \nu_{n+1} P_{n-1}(t) - (\nu_{n+1} + \nu_{n-1}) P_n(t). \quad (\text{V.31})$$

En prenant la limite continue de (V.31), l'équation maîtresse devient

$$\frac{\partial P(z, t)}{\partial t} = -2 \frac{D}{a} \text{sh}\left(\frac{a}{2\xi}\right) \frac{\partial P(z, t)}{\partial z} + D \text{ch}\left(\frac{a}{2\xi}\right) \frac{\partial^2 P(z, t)}{\partial z^2}, \quad (\text{V.32})$$

avec $D = a^2 \nu_1$ le coefficient de diffusion et $\xi = \frac{k_B T}{F}$ une longueur typique dûe à la force d'électromigration. Notons que la force F est supposée suffisamment faible de telle sorte à ne pas modifier le coefficient de diffusion D . Dans la limite où $\xi \gg a$, on peut développer l'équation (V.32) à l'ordre linéaire,

$$\frac{\partial P(z, t)}{\partial t} = -\frac{D}{\xi} \frac{\partial P(z, t)}{\partial z} + D \frac{\partial^2 P(z, t)}{\partial z^2} \quad (\text{V.33})$$

Puis en introduisant le flux de probabilité $J(z, t) = -D \frac{\partial P(z, t)}{\partial z} + \frac{D}{\xi} P(z, t)$ [95, 139], on peut écrire l'équation (V.33) sous la forme

$$\frac{\partial P(z, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(z, t)}{\partial z}. \quad (\text{V.34})$$

Lorsque la densité des adatoms est suffisamment faible pour que les mouvements des adatoms puissent être considérés comme indépendants, on peut substituer la probabilité $P(z, t)$ par la concentration des adatoms $C(z, t)$ dans l'équation (V.33). Dans ce cas, et en utilisant l'approximation quasistatique, la solution de l'équation (V.34) s'écrit sous la forme $C(z) = A\xi + B \exp(z/\xi)$ où $A = J/D$ et B sont des constantes d'intégration. Pour déterminer les constantes A et B il faut définir les conditions aux limites. Pour cela, on suppose qu'un équilibre local est atteint en $z = -h$ et $z = h^*$ ce qui nous permet de définir les concentrations locales en fonction du potentiel chimique

$$\begin{aligned} C(h^*) &= C_{eq} \exp(\mu(h^*)\beta), \\ C(-h) &= C_{eq} \exp(\mu(-h)\beta), \end{aligned} \quad (\text{V.35})$$

avec $\beta = 1/k_B T$. Les potentiels chimiques locaux au niveau des facettes supérieures et inférieures intervenant dans l'expression de $C(-h)$ et $C(h^*)$ se calculent à partir de la variation de l'énergie totale de l'îlot

$$\begin{aligned} \mu(z = -h) &= \frac{\partial E}{\partial h} \frac{\partial h}{\partial N} = \frac{2\Omega\gamma_{av}}{w} \\ \mu(z = h^*) &= \frac{\partial E}{\partial h^*} \frac{\partial h^*}{\partial N} = 2\Omega\gamma_{av} \left(\frac{1}{w} + \frac{2-4\chi}{\lambda} \right). \end{aligned} \quad (\text{V.36})$$

Grâce aux expressions (V.36), on calcule la différence de potentiel chimique $\Delta\mu = \mu(z = h^*) - \mu(z = -h) = -2\Omega\gamma_{av}(2-4\chi)/\lambda$ contrôlant le flux de masse lors de la transition $\text{CB} \rightarrow \text{W}$ en l'absence de force d'électromigration. La concentration d'équilibre des adatoms C_{eq} est donnée par le bilan détaillé au niveau d'un kink ce qui donne $C_{eq} = \exp(-2J_1\beta(1+\zeta))$. On divise le système en deux parties. Pour $z \in [-h, 0^-]$ la largeur de diffusion est $W = \lambda$ et pour $z \in [0^+, h^*]$ la largeur de diffusion est $W^* = \lambda/2$. En posant, $\mu_0 = \mu(z = 0)$, les conditions aux limites donnent le système d'équations pour A^\pm, B^\pm

$$\begin{cases} A^+\xi + B^+ = C_{eq} \exp(\mu_0\beta), \\ A^-\xi + B^- = C_{eq} \exp(\mu_0\beta), \\ A^+\xi + B^+ \exp(h^*/\xi) = C_{eq} \exp(\mu(h^*)\beta), \\ A^-\xi + B^- \exp(-h/\xi) = C_{eq} \exp(\mu(-h)\beta). \end{cases} \quad (\text{V.37})$$

La conservation locale de la masse impose un flux de matière totale constant le long de l'axe z donnant, dans notre géométrie, la relation $A^+W^* = A^-W$ avec $A^+ = A^- = J/D$. On résout le système (V.37) pour $\xi \gg h \approx h^*$ et $\beta\mu \ll 1$, ce qui donne

$$A^- = \frac{A^+W^*}{W} = W^* C_{eq} \left(\frac{\beta\Delta\mu + \frac{h+h^*}{\xi}}{Wh^* + W^*h} \right), \quad (\text{V.38})$$

et $A^+ = WA^-/W^*$. Notons que la condition $A^- = A^+ = 0$ redonne l'expression de la force critique \bar{F}_\perp donnée par (V.20). Finalement, l'évolution temporelle de $h(t)$ et $h^*(t)$ est donnée par

$$\begin{cases} \frac{dh(t)}{dt} = \frac{-W\Omega}{S}A^-D, \\ \frac{dh^*(t)}{dt} = \frac{W^*\Omega}{S^*}A^+D, \end{cases} \quad (\text{V.39})$$

avec $S = w_{eq}\lambda$ et $S^* = w_{eq}\lambda/2$ respectivement les aires des facettes supérieures et inférieures. Afin de simplifier l'écriture, on pose $\Gamma = C_{eq}\Omega WW^*D(\frac{W}{S^*} - \frac{W^*}{S})$ et $H^*(t) = h^*(t)(W - \frac{W^*S^*}{S}) + \frac{W^*V}{S}$. On obtient,

$$\frac{dH^{*2}}{dt} = 2\Gamma \left(\beta\Delta\mu + \frac{1}{\xi} \left(\frac{SH^* - W^*V}{SW - W^*S^*} \left(1 - \frac{S^*}{S}\right) + \frac{V}{S} \right) \right). \quad (\text{V.40})$$

De même, on pose $a_1 = \frac{2\Gamma}{\xi} \frac{S-S^*}{WS-W^*S^*}$ et $b_1 = 2\Gamma \left(\beta\Delta\mu + \frac{1}{\xi} \left(\frac{-W^*V}{SW-W^*S^*} \left(1 - \frac{S^*}{S}\right) + \frac{V}{S} \right) \right)$. Dans ces nouvelles variables, l'équation (V.40) devient,

$$\frac{dH^{*2}}{dt} = a_1 H^* + b_1. \quad (\text{V.41})$$

La résolution de l'équation différentielle (V.41) donne le temps correspondant à la transition $CB \rightarrow W$,

$$\mathcal{T}_\downarrow = \frac{2}{a_1} \left[H^*(\mathcal{T}_\downarrow) - H^*(0) + \frac{b_1}{a_1} \ln \left(\frac{H^*(0) + \frac{b_1}{a_1}}{H^*(\mathcal{T}_\downarrow) + \frac{b_1}{a_1}} \right) \right], \quad (\text{V.42})$$

avec $H^*(\mathcal{T}_\downarrow) = \frac{7\lambda^2}{8}$ et $H^*(0) = \frac{\lambda^2}{2}$.

Il reste, à présent, à comparer la loi d'échelle et la formule analytique donnant le temps de transition aux simulations KMC.

V.5.3 Dynamique : résultat KMC à $\zeta = 0.2$ et $k_B T/J_1 = 0.5$

Comme pour l'étude statique donnant les seuils de transitions, les simulations KMC ont été réalisées à $\zeta = 0.2$, $\lambda = 20a$, $k_B T/J_1 = 0.5$ et $N = 20^3$. L'évolution du temps de transition en fonction de $|\bar{F}|$ à $\chi = 0.3$ est donnée sur la Fig. V.6. Les lignes en pointillés donnent la limite de stabilité des transitions correspondant aux équations (V.20) et (V.24) et la courbe sans symbole correspond au modèle analytique pour la transition $CB \rightarrow W$. Premièrement, on observe que les expressions analytiques (V.20) et (V.24) redonnent les bons seuils de stabilité comme attendu. Les symboles correspondent aux temps de transition obtenus via les simulations KMC, \mathcal{T}_\downarrow (cercle noir) et \mathcal{T}_\uparrow (carré rouge). Les résultats KMC valident l'approche analytique et la loi d'échelle. En effet, le comportement de \mathcal{T} en $1/|\bar{F}|$ dans le régime des grandes forces donné par l'expression (V.29) est en accord avec les résultats des simulations KMC présentés sur la Fig. V.6. L'encart sur la Fig. V.6 donne les mêmes résultats KMC en échelle logarithmique et les courbes en pointillés correspondent à un ajustement en $\mathcal{T}_\downarrow = 0.7 \times 10^8 / (\bar{F} - 1.2)$ et $\mathcal{T}_\uparrow = 10^8 / (\bar{F} - 1.9)$.

De plus, les simulations KMC présentées sur la Fig. V.6 montrent que les temps de transition $CB \rightarrow W$ et $W \rightarrow CB$ semblent être bien décrits par $\mathcal{T} \sim A / (\bar{F} - \bar{F}_c)$ avec $\bar{F}_c \sim 1$ et $A \sim 10^8 \nu_0^{-1}$. Ici le terme \bar{F}_c prend en compte les effets de mouillage qui donnent un seuil de stabilité fini pour les transitions $CB \rightarrow W$ et $W \rightarrow CB$ correspondant aux équations (V.20) et (V.24). Notons que bien que les seuils de stabilité et les chemins empruntés par les adatoms pour les transitions $CB \rightarrow W$ et $W \rightarrow CB$ soient différents, le comportement du temps de transition dans la limite des grandes forces semble obéir à la même loi d'échelle.

Finalement, la Fig. V.6 montre que les temps de transition sont de l'ordre de 10^{-4} seconde pour notre système. Notons que le temps de transition peut être modifié de plusieurs ordres de grandeur en changeant la force de migration, la taille de l'îlot ou encore

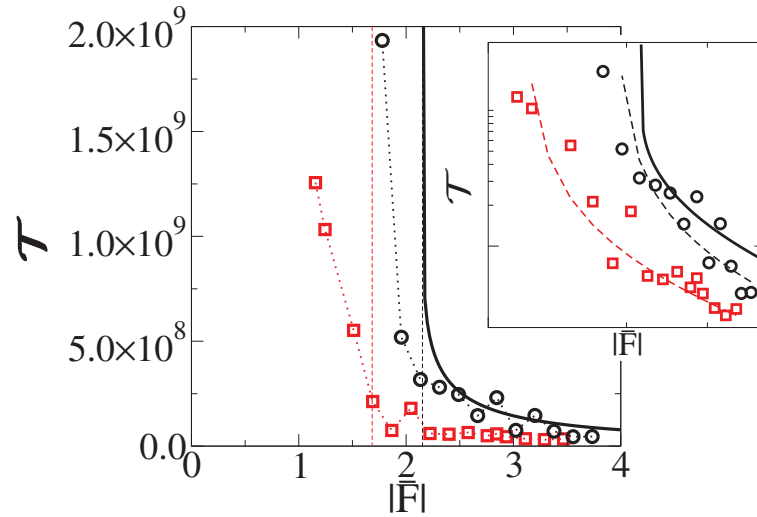


FIGURE V.6 – Temps de transition, en unité $1/\nu_0$, en fonction de $|\bar{F}|$. Résultats des simulations KMC : \mathcal{T}_\downarrow (cercles noirs) correspondant à la transition $CB \rightarrow W$ et \mathcal{T}_\uparrow (carrés rouges) correspondant à la transition $W \rightarrow CB$. Les lignes en pointillées donnent la limite de stabilité des transitions correspondant aux équations (V.20) et (V.24). La courbe sans symbole correspond au modèle analytique pour la transition $CB \rightarrow W$ sans paramètre ajustable. Paramètres des simulations KMC : $\zeta = 0.2$, $\chi = 0.3$, $k_B T/J_1 = 0.5$, $N = 20^3$ et $\lambda = 20a$. L'encart montre les mêmes données en échelle logarithmique. Les courbes en pointillés dans l'encart correspondent à $\mathcal{T}_\downarrow = 0.7 \times 10^8 / (\bar{F} - 1.2)$ et $\mathcal{T}_\uparrow = 10^8 / (\bar{F} - 1.9)$.

la température. Ceci indique que ces transitions devraient pouvoir être observées sur des échelles de temps accessibles expérimentalement en jouant sur ces paramètres.

V.5.4 Comparaison de la théorie avec les limites expérimentales

Le but de cette partie est d'identifier les comportements d'une nanoparticule sous un faisceau d'électrons. Nous allons montrer qu'il devrait exister un régime pour lequel l'action des électrons entraîne l'électromigration des atomes à la surface sans endommager le système. Les processus pouvant altérer le système peuvent être de différentes natures : dommages de radiation (ionisation : radiolyse), "electron sputtering" (déplacement permanent des atomes de leur site cristallin ou de la surface) ou encore l'accumulation de charge électrostatique. Nous souhaitons donc évaluer et comparer la force typique menant à la migration des adatoms, et donc aux transitions décrites dans les paragraphes précédents, à celles produisant des défauts dans le volume et à la surface de la particule. Pour cela nous adoptons une approche ballistique. Suivant cette approche, la force s'exerçant sur un atome de la nanoparticule s'écrit $F = \sigma_e P_e J_e$ avec σ_e la section efficace de l'atome, P_e l'impulsion des électrons incidents et J_e le flux d'électrons. Typiquement, pour les microscopes à transmission électronique (TEM) [39], le potentiel d'accélération maximum est de l'ordre de $\sim 300kV$, et la densité de courant maximum atteignable est $I_e = eJ_e \approx 4 \times 10^6 A cm^{-2}$. En utilisant une section efficace atomique $\sigma \sim 1\text{\AA}^2$, on obtient que la force maximum pouvant être exercée sur un atome à la surface par un flux d'électrons est $F_{max} \sim 4.6 \times 10^{-4} eV\text{\AA}^{-1}$. Cette force est du même ordre de grandeur que la force critique à partir de laquelle des effets de sputtering F_s à la surface et de dommage radiatif peuvent apparaître. Pour plus de détails sur les phénomènes et les ordres de grandeur des dommages pouvant être générés par un TEM le lecteur pourra consulter les travaux de Egerton [39, 40].

Pour la plupart des matériaux, les dommages radiatifs peuvent être négligés pour des potentiels d'accélération en-dessous de 100 keV et les effets de sputtering n'interviennent pas en-dessous de 60 keV [39, 40]. Outre les effets radiatifs et de sputtering, sous un flux d'électrons, la particule et le substrat peuvent se charger. Lorsque la charge devient importante des forces électrostatiques apparaissent, ces forces sont capables de produire des efforts et des déformations élastiques importantes [131] ou encore d'augmenter la réactivité de la particule. Une des principales sources de charge électrostatique est l'implantation d'électrons. Ce phénomène apparaît sur une gamme d'énergie étroite lorsque l'énergie des électrons est de l'ordre de quelques KeV [131]. En effet, les électrons de faible énergie ne pénètrent pas dans le solide tandis que ceux de haute énergie traversent l'échantillon sans être stoppés. De plus, l'implantation électronique est le plus souvent sans effet notable lorsque la particule et le substrat sont des conducteurs ou des semiconducteurs à faible gap. Dans ce cas, la relaxation de la charge est très rapide ($\sim 10^{-8}$ s [131]) et les électrons peuvent être transférés rapidement vers volume du substrat. Ainsi, étant donné que l'implantation d'électrons apparaît sur une gamme étroite d'énergie et essentiellement pour les isolants et les semiconducteurs à grand gap, on peut imaginer qu'il est possible de minimiser cet effet expérimentalement.

En prenant comme ordre de grandeur, $\lambda = 20nm$ la période du substrat, $h = 20nm$ la hauteur de la nanoparticule, $a = 1\text{\AA}$ la longueur atomique, $\chi \sim 0.5$ le paramètre de mouillage, $J_e = 4 \times 10^6 A.cm^{-2}$ le flux d'électrons et $\sigma = 1\text{\AA}^2$ la section efficace, on trouve que les transitions correspondent à des énergies incidentes de quelque keV donc typiquement deux ordres de grandeur en-dessous du seuil d'apparition des dommages ~ 100 keV. Le tableau (V.1) donne l'ordre de grandeur des forces critiques F_{\downarrow} induisant les transitions de mouillage et de la force d'endommagement F_s pour différents matériaux.

	$F_{\downarrow}(eV.\text{\AA}^{-1})$	$F_s(eV.\text{\AA}^{-1})$
Si(001)	5×10^{-6}	2.5×10^{-4}
Ge(001)	3×10^{-6}	3.5×10^{-4}
Ag(100)	4×10^{-6}	3.7×10^{-4}
Au(100)	5×10^{-6}	5.4×10^{-4}
Cu(100)	7×10^{-6}	3.2×10^{-4}

TABLE V.1 – Force critique F_{\downarrow} correspondant à la transition CB \rightarrow W et force d'endommagement F_s [39] pour différents matériaux.

Nous pouvons donc conclure qu'il devrait exister une large gamme de paramètres pour lesquels il est possible d'observer des transitions morphologiques induites par des effets d'électromigration sans endommager le système.

V.6 Conclusion

Nous avons montré qu'il était possible de contrôler les transitions de mouillage d'une nanoparticule sur des tranchées en utilisant un faisceau d'électrons générant une force d'électromigration sur les atomes en surface [68]. Nous avons vu que la force d'électromigration pouvait modifier les seuils de stabilité des états CB, W, et CF en s'opposant à la différence de potentiel chimique dûe aux effets de mouillage. Ces résultats sont décrits par un diagramme de stabilité présentant un boucle d'hysteresis dans l'espace (\bar{F}, χ) . Au-delà de l'aspect statique donnant les seuils de transition, nous avons décrit la dynamique de la transition CB \rightarrow W. La loi d'évolution en $1/|\bar{F}|$ obtenue pour cette transition peut être étendue aux autres transitions dans la limite des grandes forces. De plus, nous avons montré qu'il existait une gamme de force permettant d'induire l'électromigration des atomes

en surface sans endommager le système rendant ainsi possible d'observer ces transitions expérimentalement. Finalement, les résultats présentés dans cette section ouvrent de nouvelles perspectives pour contrôler la morphologie et les transitions de mouillage en utilisant un flux d'électrons.

Chapitre VI

Conclusion et perspectives

Il est à présent admis expérimentalement qu'il est possible de faire croître par hétéroépitaxie des cristaux à la surface de substrats nanopatternés. Cette technique de croissance permet à la fois d'auto-organiser spatialement les cristaux et de réduire la densité de dislocations dûes aux contraintes élastiques d'interface. Pour cette raison, cette technique apparaît comme une alternative intéressante aux autres techniques de croissance ne permettant pas de concilier ces deux critères. Les cristaux ainsi obtenus ne sont pas sans rappeler les états Cassie Baxter bien connus pour les gouttes liquides sur des substrats rugueux ou patternés (effet Lotus). Cependant, si le mouillage d'une goutte liquide sur ces substrats est bien connu, il existe à ce jour peu d'études théoriques concernant les propriétés statiques et dynamiques d'un cristal sur un substrat patterné. Ainsi, suivant l'analogie entre le mouillage liquide et solide, nous avons construit un modèle simple permettant de modéliser le mouillage d'un cristal sur un substrat patterné d'un point de vue générique. En confrontant systématiquement une approche analytique aux simulations KMC 3D, nous avons obtenu des résultats et des comportements pouvant décrire une large gamme de systèmes physiques expérimentaux.

En absence d'élasticité, en s'appuyant sur les travaux de Takano *et al* [143] et Gaillard *et al* [50], nous avons montré que la dynamique d'un îlot sur un substrat de nano-piliers significativement plus hauts que la taille caractéristique de l'îlot pouvait être divisée en deux phases distinctes lorsque le coefficient de mouillage χ est supérieur au seuil de stabilité de l'état CB [67, 127]. Durant la première phase, l'îlot s'empale irréversiblement le long des piliers en suivant un gradient d'énergie dû à la différence de potentiel chimique aux niveaux des facettes supérieure et inférieure de l'îlot. Cette première phase prend fin lorsque la facette supérieure de l'îlot atteint le haut des piliers. Les simulations KMC indiquent que la vitesse d'empalement de l'îlot augmente avec χ . Ce comportement est en accord avec une dynamique limitée par la diffusion des adatoms le long des facettes latérales de l'îlot. Durant la deuxième phase, l'îlot explore un paysage énergétique plat, ce qui se traduit par un mouvement de diffusion verticale 1D de l'îlot le long des piliers jusqu'à ce qu'il atteigne le fond du substrat. Les simulations KMC montrent que le coefficient de diffusion D_i dépend fortement du nombre d'atomes de l'îlot N et de la valeur du coefficient de mouillage χ . Pour des valeurs de χ faibles, typiquement inférieures à 0.3, la dynamique est limitée par la diffusion des adatoms ce qui se traduit par un comportement de D_i en $1/N$. Pour des valeurs de χ supérieure à 0.3, on observe des oscillations périodiques de D_i lorsqu'on

varie le nombre d'atomes de l'îlots N . Dans ce cas, les minima de D_i correspondent à un régime gouverné par la nucléation bidimensionnelle d'une nouvelle couche atomique sur la facette inférieure ou supérieure de l'îlot. Au contraire, les maxima suggèrent un régime non trivial où la dynamique est limitée par un mode combinant la diffusion et la nucléation. Nous associons l'origine de ces oscillations de D_i à l'oscillation de la forme d'équilibre des cristaux de taille nanométrique en fonction de leur nombre d'atomes décrite par Tersoff *et al.* Finalement, lorsque la dynamique est limitée par la diffusion, nous avons estimé analytiquement les temps correspondant à chaque phase. Ces résultats indiquent que le collapse de l'état CB devrait pouvoir être observé expérimentalement et nous renseignent sur les conditions de croissance des cristaux en état CB.

Puis, en utilisant le code KMC implémenté par Peter Smereka *et al* permettant de prendre en compte l'élasticité, nous avons montré que les contraintes élastiques à l'interface îlot/substrat dûes au désaccord du paramètre de maille ϵ augmentaient la stabilité de l'état CB [69]. De plus, dans le cas d'un îlot déposé sur un unique pilier, les contraintes élastiques introduisent une brisure spontanée de symétrie de l'état CB. Ainsi, l'îlot migre latéralement de l'état CB symétrique jusqu'à atteindre un état coin en suivant le gradient d'énergie élastique. Ce résultat suggère une croissance asymétrique lorsque la fréquence de croissance est suffisamment faible pour que l'îlot puisse rejoindre son état d'équilibre à chaque instant. Lorsque la valeur de χ est supérieure à la valeur seuil au-delà de laquelle l'état CB devient instable, l'îlot collapse progressivement le long du pilier dans un état coin. Durant cette transition, l'énergie libre de surface/interface diminue tandis que l'énergie élastique augmente. En étudiant le comportement et la position du minimum d'énergie totale, définie comme la somme de ces deux contributions, en fonction de la profondeur de collapse, nous avons montré que les contraintes élastiques introduisaient un nouvel état CB d'équilibre partiellement collapsé. Pour finir, les simulations KMC montrent que les contraintes élastiques peuvent engendrer des cracks au niveau de l'interface pouvant être interprétés comme des précurseurs à la formation de boucles de dislocation. Ces résultats sont résumés dans un diagramme de stabilité dans l'espace $(\ell_p/\ell_0, \chi)$. Ces résultats ont été confirmés par des simulations KMC à $\epsilon = 7\%$ montrant que les contraintes élastiques modifient notablement le mouillage des cristaux sur des substrats patternés.

Finalement, nous avons proposé une stratégie pour contrôler les transitions entre différents états de mouillage [68]. Lorsqu'on change les paramètres physiques du système, tel que χ , des transitions du premier ordre sont observées entre ces différents états. Dans le cas d'un îlot sur un substrat de tranchées, nous avons vu qu'il est possible de contrôler ces transitions en utilisant un flux d'électrons. En effet, les électrons peuvent transmettre une partie de leur impulsion aux atomes à la surface du cristal, ce qui induit une force d'électromigration. Selon le sens du flux d'électrons, la force d'électromigration peut s'opposer ou s'ajouter au flux de masse dicté par la différence de potentiel chimique calculée à partir de la variation d'énergie libre de surface/interface et ainsi forcer les transitions des états $CB \rightarrow W$, $W \rightarrow CB$ et $W \rightarrow I$. Ces résultats sont résumés dans un diagramme de stabilité présentant une double boucle d'hysteresis et confirmés par les simulations KMC. De plus, nous avons montré qu'il existait une gamme de paramètres physiques, pour de nombreux systèmes, permettant d'observer ces transitions sans endommager le système en utilisant un flux d'électrons générés par un microscope électronique à transmission. Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives pour contrôler l'état de mouillage des cristaux sur des substrats patternés.

Cette thèse apporte de nouveaux résultats théoriques sur le mouillage solide sur des substrats patternés. Avec l'avancée constante des nanotechnologies, l'utilisation des substrats nanopatternés ira sans doute en grandissant dans les années à venir. Nous espérons que nos travaux offriront quelques éléments pour une meilleure compréhension des mécanismes et des comportements observés expérimentalement lors de la croissance et du

recuit des cristaux sur ces substrats.

Chapitre VII

Annexes

Sommaire

VII.1Annexe A : calcul analytique de la forme d'équilibre d'un cristal sur un substrat plan	106
VII.2Annexe B : simulations numériques atomistiques : DFT et MD	109
VII.3Annexe C : énergie libre d'une marche	111
VII.4Annexe D : effet de l'implémentation du temps avec une variable aléatoire	112
VII.5Annexe E : dénombrement des classes d'évènements	116
VII.6Annexe F : formalisme de l'équation maîtresse généralisée . .	118
VII.7Annexe G : erreur statistique "versus" correction K_i sur le déplacement carré moyen	120
VII.8Annexe H : rapport d'aspect de l'état CB en présence d'élasticité	121
VII.9Annexe I : erreur sur l'énergie libre durant le collapse à largeur fixée	122
VII.10Annexe J : théorie de l'élasticité	123
VII.10.1 Théorie linéaire de l'élasticité	123
VII.10.2 Symétrie cubique	124
VII.10.3 Du macroscopique au microscopique	124
VII.10.4 Elasticité isotrope	126
VII.11Annexe K : morphologie d'un cristal durant la phase de diffusion sur 1 pilier	126
VII.12Annexe L : calcul analytique de l'évolution de l'énergie élastique durant le collapse	127
VII.12.1 Cas $h^* \ll \ell_p$: début du collapse	127
VII.12.2 Cas $h^* \gg \ell_p$: collapse partiel	129

VII.1 Annexe A : calcul analytique de la forme d'équilibre d'un cristal sur un substrat plan

Dans cette partie, nous allons redémontrer le théorème de Wulff donnant la forme d'équilibre pour un cristal libre (sans substrat) et incompressible (pas d'effet élastique) de volume V fixé. Dans les conditions classiques d'hétéroépitaxie en MBE et CVD, la température T et la pression P sont fixées durant la croissance. Cela implique que le potentiel thermodynamique du système qui sera minimum à l'équilibre est l'enthalpie libre $G(T, P, N, A)$, où N est le nombre d'atomes du cristal et A la surface délimitant le volume du cristal. Cette surface est paramétrée par $z(x, y)$, une fonction continue de x et y . Supposons au préalable que la surface du solide soit infiniment fine et que le solide soit suffisamment grand pour que les termes de courbure n'apparaissent pas dans l'expression du potentiel thermodynamique. Dans ce cas, en utilisant la relation de Gibbs-Duhem, l'enthalpie libre s'écrit,

$$G = -N\Delta\mu + \int \int \gamma(z'_x, z'_y) dA. \quad (\text{VII.1})$$

Dans l'expression (VII.1), $\frac{\partial z}{\partial x} = z'_x$ et $\frac{\partial z}{\partial y} = z'_y$ sont les coordonnées du gradient à la surface, γ correspond à l'énergie de surface et $\Delta\mu$ est la sursaturation.

Si $z(x, y)$ est une fonction uniforme de x et y on peut introduire la fonction $\phi(z'_x, z'_y) = \gamma(z'_x, z'_y)\sqrt{1 + z'^2_x + z'^2_y}$. En faisant un développement limité de γ à l'ordre 2 et de la racine à l'ordre 1 puis en choisissant les coordonnées x et y de telle sorte que $\frac{\partial^2 \gamma}{\partial z'_x \partial z'_y} = 0$ et finalement en considérant une surface de haute symétrie pour que $\gamma'' = \frac{\partial^2 \gamma}{\partial z'^2_x} = \frac{\partial^2 \gamma}{\partial z'^2_y}$, on obtient

$$\phi(z'_x, z'_y) \approx \frac{1}{2}(\gamma + \gamma'')(z'^2_x + z'^2_y). \quad (\text{VII.2})$$

On définit la rigidité $\bar{\gamma} = \gamma + \gamma''$. Notons que γ'' n'est défini que si la température est inférieure à la température de transition rugueuse. L'enthalpie libre du système s'écrit

$$G = -\frac{\Delta\mu}{\Omega} \int \int z(x, y) dx dy + \int \int \phi(z'_x, z'_y) dx dy \quad (\text{VII.3})$$

avec $\Omega = V/N$ le volume atomique. A présent, il faut calculer la variation de l'enthalpie δG induite par une petite variation de la surface $\delta z(x, y)$, une intégration par partie donne la formule de Herring 1953 et Mullins 1963

$$\delta G = -\frac{\Delta\mu}{\Omega} \int \int \delta z(x, y) dx dy - \int \int \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial z'_x} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial \phi}{\partial z'_y} \right) \delta z(x, y) dx dy. \quad (\text{VII.4})$$

La condition d'équilibre thermodynamique $\delta G = 0$ mène à l'équation d'Euler-Lagrange

$$\frac{\delta\mu}{\Omega} + \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial z'_x} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial \phi}{\partial z'_y} = 0. \quad (\text{VII.5})$$

Notons que l'équation aux dérivées partielles (VII.5) fait intervenir des dérivées d'ordre élevé, les singularités de ces dérivées sont à l'origine de la présence de facettes et d'arêtes. La solution de l'équation (VII.5) est donnée par $\frac{\partial \phi}{\partial z'_x} = -\frac{\Delta\mu}{2\Omega} x$ et $\frac{\partial \phi}{\partial z'_y} = -\frac{\Delta\mu}{2\Omega} y$. On obtient finalement,

$$\frac{z(x, y) - xz'_x - yz'_y}{\sqrt{1 + z'^2_x + z'^2_y}} = \frac{2\gamma(z'_x, z'_y)\Omega}{\Delta\mu}, \quad (\text{VII.6})$$

les détails sont donnés dans le livre de Yukio Saito [125]. On définit le point de Wulff $O(0, 0, 0)$ inclus dans le volume du cristal comme l'origine spatiale et $M(x, y, z)$ un point de la surface, le vecteur unitaire \vec{n} normal à la surface du solide au point M s'écrit,

$$\vec{n} = \frac{1}{\sqrt{1 + z'^2_x + z'^2_y}}(-z'_x, -z'_y, 1). \quad (\text{VII.7})$$

L'équation (VII.6) devient,

$$O\vec{M} \cdot \vec{n} = \frac{2\Omega\gamma(\vec{n})}{\Delta\mu}. \quad (\text{VII.8})$$

En 1901, G. Wulff propose une méthode géométrique permettant d'obtenir la forme d'équilibre du solide vérifiant l'équation (VII.6). Premièrement, on trace un vecteur à partir du point de Wulff O dans la direction \vec{n} avec une longueur radiale proportionnelle à la tension de surface $\gamma(\vec{n})$, puis on trace le plan perpendiculaire à ce vecteur. Finalement, la forme d'équilibre est donnée par l'enveloppe interne des plans perpendiculaires aux vecteurs $\gamma(\vec{n})\vec{n}$: il s'agit du théorème de Wulff. Il est important de remarquer que la forme d'équilibre d'un cristal libre en l'absence d'élasticité ne dépend pas du volume. En d'autres termes, le rapport d'aspect entre la taille des différentes facettes du cristal est invariant lorsque le volume augmente. A présent, nous allons décrire le théorème de Wulff-Kaishew généralisé donnant la forme d'équilibre d'un cristal sur un substrat plan en présence d'élasticité et montrer que cette invariance est brisée lorsqu'on prend en compte les effets élastiques. Ici, nous allons présenter un modèle plus récent, appelé théorème de Wulff-Kaishew généralisé [99, 100], qui permet d'obtenir la forme d'équilibre d'un cristal de volume fixé V déposé sur un substrat plan en présence d'élasticité.

Considérons le système {cristal+substrat plan} évoluant dans les conditions classiques d'hétéroépitaxie à température et pression constantes. Soit a_s le paramètre de maille et Ω_s le volume atomique du substrat, respectivement a et Ω pour le cristal, on définit $\epsilon = (a_s - a)/a_s$ le désaccord de maille. Notons γ_{av} l'énergie de surface de la facette supérieure du cristal, $\gamma_{av,j}$ l'énergie de surface des autres facettes libre du cristal, γ_{sv} l'énergie de surface du substrat et γ_{as} l'énergie d'interface, la relation de Dupré s'écrit $\gamma_{as} = \gamma_{av} + \gamma_{sv} - \beta$ avec β l'énergie d'adhésion. En négligeant la variation des énergies de surface induite par les contraintes élastiques à l'interface, l'enthalpie libre du système s'écrit comme la somme de trois termes :

$$G = -N\Delta\mu + \sum_{j \neq as} \gamma_{av,j} S_{av,j} + (\gamma_{av} - \beta) S_{as} + K\epsilon^2 V R. \quad (\text{VII.9})$$

Où S_a est la surface de la facette supérieure du cristal, S_{as} la surface du cristal en contact avec le substrat et $\Delta\mu$ la sursaturation.

Le premier terme de l'enthalpie libre, $-N\Delta\mu$, correspond au travail dépensé pour former le cristal à partir d'un réservoir de particules infini dans une phase vapeur.

Le second terme, $\sum_j \gamma_{av,j} S_{av,j} + (\gamma_{av} - \beta) S_{as}$, prend en compte les énergies de surface des différentes facettes du cristal et l'énergie d'interface entre le cristal et le substrat.

Le dernier terme, $K\epsilon^2 V R$, correspond à l'énergie élastique stockée dans le volume du cristal et du substrat lorsque le système est relaxé, avec K étant un réel positif regroupant les coefficients élastiques du cristal et $0 < R < 1$ le facteur de relaxation dépendant de la forme du cristal. Si le système est complètement relaxé alors $R = 0$ et au contraire $R = 1$

correspond à un système non relaxé. Notons que cette expression n'est valable que dans le cas d'une hétéroépitaxie cohérente.

Considérons un cristal libre polyédrique de volume $V = (1/3) \sum_j h_j S_j$, nous voulons à présent obtenir la forme d'équilibre de ce cristal lorsqu'il est déposé sur un substrat plan, voir Fig. VII.1. En utilisant le fait que la surface d'un cristal est convexe on peut écrire $S_a = S_{as} - \sum_{j \neq a, as} S_j \cos \theta_j$ où θ_j est l'angle entre le substrat et la facette j . La différentielle à l'ordre 1 de l'enthalpie libre donne :

$$\begin{aligned} dG &= -\frac{1}{2}(\Delta\mu - K\epsilon^2 R) \left(\sum_{j \neq a, as} h_j dS_j + h_a (dS_{as} - \sum_{j \neq a, as} \cos \theta_j dS_j) \right) \\ &+ \sum_{j \neq a, as} \gamma_j dS_j + (\gamma_a - \beta) dS_{as} + \gamma_a (dS_{as} - \sum_{j \neq a, as} \cos \theta_j dS_j) \\ &+ h_{as} dS_{as} + KV\epsilon^2 \left(\sum_{j \neq a, as} \left(\frac{\partial R}{\partial S_j} \right)_{S_{as}} dS_j + \sum_{j \neq a, as} \left(\frac{\partial R}{\partial S_{as}} \right)_{S_j} dS_{as} \right). \end{aligned} \quad (\text{VII.10})$$

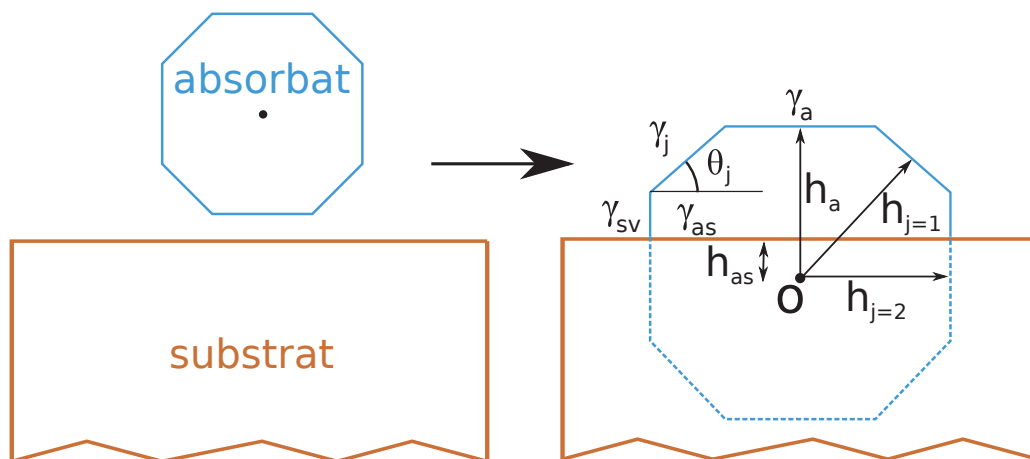


FIGURE VII.1 – Schéma donnant la forme d'équilibre d'un cristal polyédrique sur un substrat plan en présence d'élasticité.

La forme d'équilibre est atteinte lorsque toutes les dérivées partielles de l'enthalpie libre (VII.10) s'annulent simultanément, autrement dit lorsque $\partial G / \partial S_j|_{as} = \partial G / \partial S_{as}|_j = 0$. On obtient finalement une équation pour les surfaces libres $j \neq a, as$

$$\frac{\Delta\mu - K\epsilon^2 R}{2} = \frac{\gamma_j - \gamma_a \cos \theta_j + K\epsilon^2 \frac{V}{n_j} \left(\frac{\partial R}{\partial S_j} \right)_{as}}{h_j - h_a \cos \theta_j}, \quad (\text{VII.11})$$

où n_j est le nombre de facettes cristallographiques équivalentes et une équation pour hauteur de la troncature

$$\frac{\Delta\mu - K\epsilon^2 R}{2} = \frac{2\gamma_a - \beta + K\epsilon^2 V \left(\frac{\partial R}{\partial S_{as}} \right)_j}{h_{as} + h_a} \quad (\text{VII.12})$$

Les équations (VII.11) et (VII.12) constituent le théorème de Wulff-Kaishew généralisé et donnent la forme d'équilibre d'un cristal déposé sur un substrat plan en présence de contraintes élastiques à l'interface. Notons cependant que ces résultats ne mentionnent pas si cette forme trouvée est stable. Suivant cette dernière remarque, le lecteur pourra

consulter les travaux de Tersoff et Tromp montrant que certaines formes sont instables [144]. La position de la facette supérieure du cristal par rapport au substrat est donnée par $h_a + h_{as}$ où h_{as} est la position relative du point de Wulff par rapport au plan du substrat. La hauteur h_{as} augmente lorsque que l'énergie de cohésion β entre le cristal et le substrat augmente. A partir de (VII.12) et (VII.11) on peut définir les rapports d'aspects hauteur/largeur $r_j = (h_a + h_{as})/(h_j + h_a \cos \theta_j)$ caractérisant la forme d'équilibre du cristal :

$$r_j = \frac{2\gamma_a - \beta + K\epsilon^2 V(\frac{\partial R}{\partial S_{as}})_j}{\gamma_j - \gamma_a \cos \theta_j + K\epsilon^2 \frac{V}{n_j}(\frac{\partial R}{\partial S_j})_{as}}. \quad (\text{VII.13})$$

L'expression de r_i fait apparaître les dérivées partielles du facteur de relaxation R . La première dérivée partielle $(\frac{\partial R}{\partial S_{as}})_j$ décrit le changement de la densité d'énergie élastique correspondant à une variation de l'interface. Comme les contraintes élastiques augmentent avec l'interface, on en déduit que $(\frac{\partial R}{\partial S_{as}})_j > 0$. La seconde dérivée partielle $(\frac{\partial R}{\partial S_j})_{as}$ décrit le changement de la densité d'énergie élastique correspondant à une variation des surfaces libres pour une interface fixée. Pour un cristal 3D, la relaxation élastique intervient à proximité des surfaces libres, d'où $(\frac{\partial R}{\partial S_j})_{as} < 0$. Il apparaît donc qu'en présence d'élasticité la forme d'équilibre dépend du volume du cristal. En d'autres termes, l'élasticité brise l'invariance en volume de la forme d'équilibre d'un cristal.

Notons que dans le cas limite de l'homoépitaxie (*i.e.* $\epsilon = 0$) ou si la relaxation élastique est négligeable (*i.e.* $R = 1$), on retrouve le théorème de Wulff-Kaisheff dont l'interprétation géométrique montre que la forme d'équilibre d'un cristal incompressible déposé sur un substrat plan s'obtient en tronquant la forme d'équilibre du cristal libre obtenue par la construction de Wulff.

VII.2 Annexe B : simulations numériques atomistiques : DFT et MD

Dans cette partie, nous allons présenter succinctement deux types de simulations, actuellement les plus employées, permettant d'accéder aux propriétés physiques d'un système ainsi que les échelles spatiales et temporelles atteignables.

Tout d'abord, les simulations utilisant la théorie de la fonctionnelle densité (DFT, pour Density Functionnal Theory) permettent d'étudier la structure électronique d'un système en résolvant l'équation de Schrödinger (1925). Il s'agit donc de simulations adoptant une approche quantique. Pour illustrer cette méthode, considérons un système de N électrons en interaction avec des ions. Dans l'approximation de Born-Hoppenheimer, l'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit

$$\left(\sum_i^N \left(-\frac{\Delta^2}{2} + V_i^{ext}(\vec{r}_i) \right) + \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = E_{el} \psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \quad (\text{VII.14})$$

où $V_i^{ext}(\vec{r}_i) = \sum_{\alpha} \frac{-Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|}$ est le potentiel créé par les ions repérés par l'indice α , \vec{r}_i la position de l'électron i , E_{el} l'énergie électronique du système et $\psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$ la fonction d'onde du système.

Pour résoudre cette équation, il faut connaître la structure du système, c'est-à-dire que les seules variables d'entrée nécessaires pour résoudre numériquement cette équation sont la position initiale des ions et leur nature.

En principe, pour une structure donnée, si nous sommes capables de résoudre complètement l'équation (VII.14) nous pouvons avoir accès à toutes les grandeurs et propriétés physiques dérivant de l'énergie électronique du système E_{el} telles que le spectre de phonons, les constantes élastiques, les barrières de diffusion (lorsque le chemin est connu), la configuration d'équilibre...

Cependant, en raison du nombre de degrés de liberté, il est impossible de résoudre directement l'équation (VII.14). Afin de dépasser cette limite, Hohenberg et Kohn [63] ont démontré en 1964 deux théorèmes qui constituent le formalisme théorique de la théorie de la fonctionnelle densité. Premièrement, l'énergie peut être exprimée comme une fonctionnelle de la densité électronique $n(\vec{r})$. La densité qui minimise cette fonctionnelle correspond exactement à la densité de l'état fondamental. Deuxièmement, l'ensemble des propriétés du système peuvent être calculées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. Suivant ces deux théorèmes, il est donc possible de remplacer la fonction d'onde $\phi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$ dépendant de $3N$ variables par la densité électronique $n(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2$, où $\phi_i(\vec{r})$ est la fonction d'onde d'un électron, dépendant seulement de 3 variables, dans l'équation de Schrödinger.

On obtient finalement une équation sur $\phi_i(\vec{r})$ correspondant exactement à l'équation de Schrödinger appelée équation de Kohn-Sham :

$$\left(-\frac{\Delta^2}{2} + V_s(\vec{r})\right)\phi(\vec{r}) = \epsilon_i\phi(\vec{r}). \quad (\text{VII.15})$$

Bien que mathématiquement plus simple, l'équation de Kohn-Sham ne peut pas être résolue en l'état car elle fait intervenir un potentiel effectif $V_s(\vec{r}) = V^{ext} + V^H + V^{XC}$ qu'on ne sait pas calculer exactement. En effet, dans l'expression du potentiel effectif, V^H est connu et correspond à la partie classique de l'interaction de Hartree mais le terme V^{XC} prenant en compte les effets quantiques d'échanges et de corrélation à plusieurs corps est quant à lui inconnu. Il faut donc approximer ce terme¹ afin de pouvoir résoudre numériquement l'équation de Kohn-Sham et ainsi obtenir une solution approximée de l'équation de Schrödinger. Jusqu'à maintenant, nous avons présenté la théorie de la fonctionnelle permettant de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps, il est notamment possible d'appliquer cette théorie pour l'équation de Schrödinger dépendante du temps (TDDFT, pour Time Dependent Density Functionnal Theory) et donc d'obtenir l'évolution dynamique du système. Dans ce cas, il est nécessaire de résoudre l'équation de Kohn-Sham puis de mettre à jour la structure ionique à chaque pas de temps. En raison du temps de calcul que nécessite la résolution numérique de (VII.15), les codes DFT standard sont capables de traiter des systèmes de quelques centaines d'atomes sur une échelle de temps de l'ordre de la dizaine de picosecondes.

Comme nous venons de le décrire, les simulations DFT apportent une solution approximée à l'équation de Schrödinger (VII.14). Lorsque la longueur d'onde thermique de De Broglie $\lambda = \sqrt{\hbar^2/mk_B T}$ du système est très inférieure à la distance moyenne interatomique, il est possible d'adopter une approche classique. Dans ce cas, il n'est plus nécessaire de traiter explicitement les électrons, ainsi la dynamique des particules du système est décrite par le principe fondamental de la dynamique

$$m_j \frac{d^2 \vec{r}_j}{dt^2} = \vec{F}_j \quad (\text{VII.16})$$

où m_j est la masse de la particule j , \vec{r}_j la position de la particule et \vec{F}_j la force agissant sur la particule j . Les simulations dynamiques moléculaires classiques (MD pour Molecular

1. On citera par exemple l'approximation de Perdew-Burk-Ernzerhof [107]

Dynamics), initialement proposées par Alder et Wainwright en 1956 pour étudier un système de sphères dures, permettent de résoudre numériquement l'équation (VII.16) et ainsi d'obtenir les trajectoires de chaque particule dans l'espace des phases. On remarquera que contrairement aux simulations DFT qui nécessitent seulement comme variables d'entrée la position et la nature des ions, en dynamique moléculaire il est nécessaire de connaître explicitement les forces \vec{F}_j ainsi que le champ de vitesse initial des particules. L'expression des forces peut être obtenue en utilisant une approche empirique du type champ de force (potentiel de Van der Waals, de Lennard-Jones...) ou plus précisément en dérivant l'énergie obtenue via une simulation DFT quantique.

Une fois l'expression des forces établie, il est possible d'intégrer numériquement l'équation de Newton en utilisant un algorithme, aussi appelé intégrateur, utilisant des différences finies. Ces intégrateurs doivent être rapides et assurer la conservation de l'énergie et de l'impulsion. Parmi les intégrateurs les plus connus, nous citerons par exemple l'algorithme de Verlet, de Leapfrog ou encore de type prédicteur correcteur. L'idée est de discrétiser le temps et de résoudre les équations du mouvement (VII.16) à chaque pas de temps². Notons que le calcul des forces \vec{F}_j à chaque itération représente l'étape la plus coûteuse en temps de calcul. En raison de cette contrainte, une simulation MD classique standard permet d'atteindre des temps de l'ordre de la nanoseconde pour un système de quelques millions d'atomes.

A la fin d'une simulation MD, on obtient donc l'évolution des positions et des vitesses en fonction du temps de l'ensemble des particules. A partir de ces données, on peut par exemple caractériser les phénomènes de transport et les processus individuels menant le système à l'équilibre. Une fois l'équilibre atteint, c'est-à-dire lorsque le potentiel thermodynamique du système est minimal, il est possible de calculer des moyennes temporelles. Puis, en utilisant l'hypothèse ergodique, nous pouvons accéder aux moyennes d'ensemble d'observables telles que la pression, l'énergie totale du système, la température... Pour une description plus complète des simulations MD, le lecteur pourra consulter l'ouvrage de Frenkel et Smit "Understanding Molecular Simulation" [49].

Lorsqu'on souhaite étudier la forme d'équilibre ou bien la dynamique de relaxation d'un cristal de quelques millions d'atomes à température finie, les échelles de temps mises en jeu sont de l'ordre de la seconde. Comme nous venons de le voir, les simulations DFT et MD ne peuvent pas accéder à ces échelles ce qui justifie l'utilisation d'un code KMC.

VII.3 Annexe C : énergie libre d'une marche

Lorsqu'un îlot 2D est nucléé à la surface d'une facette (100) la contribution énergétique de la bordure est défavorable à l'expansion de l'îlot. On souhaite calculer l'énergie libre d'une marche atomique sur une facette d'orientation (100) en prenant en compte les interactions entre NN et NNN. Pour faire cela nous comptabilisons le nombre de liens brisés que possède une telle marche par rapport au cas où la facette n'a aucune marche. Pour une facette parfaitement plane, chaque atome à la surface possède 1 liaison pendante $J'_1 = J_1/2$ et 4 liaisons pendantes $J'_2 = J_2/2$. Les énergies J'_1 et J'_2 mises en jeu correspondent aux énergies d'une liaison NN et NNN brisées. Une marche droite introduit, par atome de la marche, 1 J'_1 et 2 J'_2 liaisons pendantes supplémentaires. A présent, le dénombrement du nombre de liens pendants J'_1 et J'_2 que produit une marche de géométrie quelconque permet d'écrire le Hamiltonien d'une marche atomique,

2. Le pas de temps choisi doit être très inférieur au temps correspondant au processus ayant la plus haute fréquence. Par exemple, pour un cristal le pas de temps Δt doit vérifier $\Delta t \ll \nu_{Debye}^{-1}$ avec $\nu_{Debye} \sim 10^{13} Hz$ la fréquence de Debye.

$$\mathcal{H} = \underbrace{\frac{L}{a}(J'_1 + 2J'_2)}_{(1)} + \underbrace{\sum_{i=1}^{L/a} n_i J'_1 + (2n_i - 2)(1 - \delta_{n_i}) J'_2}_{(2)}. \quad (\text{VII.17})$$

Le premier terme du Hamiltonien (1) correspond à l'énergie d'une marche parfaitement droite et le second (2) apparaît lorsque la marche est rugueuse à l'échelle atomique. On a posé ici, $n_i = |y(i) - y(i-1)|/a$, où la coordonnée $y(i)$ repère la hauteur de la marche à la position atomique i .

La fonction de partition canonique Z s'exprime en fonction de tous les micro-états accessibles. Un micro-état est complètement défini par un ensemble ordonné (n_i) , d'où :

$$Z = \sum_{(n_i)} e^{-\mathcal{H}/k_B T} \quad (\text{VII.18})$$

Etant donné que les atomes sont placés sur un réseau ils peuvent être considérés comme discernables. De plus, chaque état individuel n_i constituant le micro-état (n_i) peut prendre des valeurs accessibles indépendamment des autres états individuels. Nous pouvons factoriser la fonction de partition en posant $N=L/a$:

$$Z = z^N = \left[\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{J'_1(1+|n|) + J'_2(2+(2|n|-2)(1-\delta_n))}{k_B T}\right) \right]^N. \quad (\text{VII.19})$$

Si on fait l'approximation de faible courbure ou de faible fluctuation de la marche atomique, on a $n = -1, 0, 1$ et l'expression de la fonction de partition devient :

$$Z = \exp\left(-\frac{N(J'_1 + 2J'_2)}{k_B T}\right) \left(1 + 2 \exp\left(-\frac{J'_1}{k_B T}\right)\right)^N \quad (\text{VII.20})$$

L'énergie libre par unité de longueur s'écrit,

$$\beta = -\frac{k_B T}{L} \ln Z = \frac{1}{a} \left(J'_1 + 2J'_2 - k_B T \ln \left(1 + 2 \exp\left(-\frac{J'_1}{k_B T}\right) \right) \right). \quad (\text{VII.21})$$

L'application numérique en prenant $a = 1$, $T = 0.5$, $J'_1 = 0.5$ et $J'_2 = 0.1$ donne $\beta \approx 0.42$.

Dans le cas où les variations de hauteur d'un site atomique à l'autre peuvent être grandes la fonction de partition devient, en posant $\alpha_{12} = \frac{J'_1 + 2J'_2}{k_B T}$,

$$Z = \exp(-N\alpha_{12}) \left[1 + \exp\left(\frac{2J'_2}{k_B T}\right) \frac{\exp(-\alpha_{12}/2)}{\text{sh}(\alpha_{12}/2)} \right]^N. \quad (\text{VII.22})$$

Alors l'énergie libre par unité de longueur s'écrit :

$$\beta = -\frac{k_B T}{L} \ln Z = \frac{1}{a} \left(J'_1 + 2J'_2 - k_B T \ln \left(1 + \exp\left(-\frac{J'_1 - 2J'_2}{2k_B T}\right) \text{sh}^{-1}\left(\frac{J'_1 + 2J'_2}{2k_B T}\right) \right) \right). \quad (\text{VII.23})$$

L'application numérique donne, $\beta = 0.36$.

VII.4 Annexe D : effet de l'implémentation du temps avec une variable aléatoire

Comme nous l'avons vu, pour avoir une correspondance entre le temps physique et le temps de simulation, le pas de temps séparant deux évènements doit faire intervenir

le logarithme d'un nombre aléatoire. Cependant, une approximation largement répandue consiste à remplacer ce logarithme par 1 afin d'accélérer le programme. Le but de cette partie est de quantifier précisément l'effet de cette l'approximation sur les moments centrés du temps. Le temps d'une simulation Monte Carlo cinétique est égal à $T = \sum_{i=1}^M \Delta t_i$ où M est le nombre de mouvements effectués durant une simulation et Δt_i le pas de temps correspondant au mouvement i . Selon le choix du pas de temps on définit T_{mc} et T_{approx} comme :

$$T_{mc} = \sum_{i=1}^M \Delta t_{mc,i} = \sum_{i=1}^M \frac{-\ln(u)}{Q_i}, \quad (\text{VII.24})$$

$$T_{approx} = \sum_{i=1}^M \Delta t_{approx,i} = \sum_{i=1}^M \frac{1}{Q_i}. \quad (\text{VII.25})$$

Si N_s est le nombre total de simulations réalisées dans les mêmes conditions, alors la moyenne d'ensemble du temps s'écrit,

$$\langle T \rangle = \lim_{N_s \rightarrow \infty} \frac{1}{N_s} \sum_{k=1}^{N_s} T_k. \quad (\text{VII.26})$$

La moyenne mathématique étant un opérateur linéaire le temps moyen devient,

$$\langle T \rangle = \sum_{i=1}^M \langle \Delta t_i \rangle. \quad (\text{VII.27})$$

On observe donc que le choix de l'implémentation de temps aura une influence directe sur le calcul des moments centrés. Lorsqu'on remplace Δt_i par son expression en accord avec la théorie KMC, on obtient finalement :

$$\langle T_{mc} \rangle = M \left\langle \frac{1}{Q} \right\rangle. \quad (\text{VII.28})$$

Pour considérer le cas où le temps est implémenté avec un pas de temps $\Delta t = \frac{1}{Q}$, il suffit de remplacer $-\ln(u)$ par 1. Le résultat nous donne également :

$$\langle T_{approx} \rangle = M \left\langle \frac{1}{Q} \right\rangle. \quad (\text{VII.29})$$

On remarque donc que l'approximation qui consiste à prendre un pas de temps ne faisant pas intervenir la quantité $-\ln(u)$ n'a **aucun effet sur le temps moyen**.

On obtient l'expression de la variance du temps pour une simulation Monte Carlo réalisant M évènements :

$$Var(T_{mc}) = \langle T_{mc}^2 \rangle - \langle T_{mc} \rangle^2 = M \times \left[2 \left\langle \frac{1}{Q^2} \right\rangle - \left\langle \frac{1}{Q} \right\rangle^2 \right]. \quad (\text{VII.30})$$

Dans des conditions où le système est dans un état macroscopiquement stationnaire et où les évènements sont indépendants, ce résultat montre que la variance dépend linéairement du nombre d'itérations effectuées par simulation M . Pour le cas où le temps Monte Carlo est implémenté avec un pas de temps constant, le résultat du calcul de la variance nous donne :

$$Var(T_{approx}) = \langle T_{approx}^2 \rangle - \langle T_{approx} \rangle^2 = M \times \left[\left\langle \frac{1}{Q^2} \right\rangle - \left\langle \frac{1}{Q} \right\rangle^2 \right]. \quad (\text{VII.31})$$

La différence entre la variance calculée dans le cadre de la théorie KMC et celle obtenue en utilisant l'approximation du pas de temps est égale à :

$$\Delta Var(T) = Var(T_{mc}) - Var(T_{approx}) = M \langle \frac{1}{Q^2} \rangle. \quad (\text{VII.32})$$

Les deux variances diffèrent d'un coefficient 2 sur le terme $\langle \frac{1}{Q^2} \rangle$. En résumé, on a montré que la prise en compte du pas de temps comme variable aléatoire ne modifiait pas le temps moyen mais modifiait la variance du temps associée à un nombre d'évènements donné. Ce résultat est généralisable pour tous les moments supérieurs à 2 comme nous allons le montrer dans la partie suivante. Il est donc primordial de considérer le temps comme une variable aléatoire lorsque l'on s'intéresse à des processus mettant en jeu des moments du temps supérieurs ou égales à 2. Nous allons calculer dans la partie suivante l'erreur qu'introduit l'approximation du pas de temps sur les moments centrés d'ordre n .

Soit μ_n le moment centré d'ordre n d'une variable aléatoire X quelconque, par définition :

$$\mu_n(X) = \langle (X - \langle X \rangle)^n \rangle. \quad (\text{VII.33})$$

En appliquant la formule du binôme de Newton, l'expression VII.33 s'écrit,

$$\mu_n(X) = \left\langle \sum_{p=0}^n C_n^p X^{n-p} \langle X \rangle^p (-1)^p \right\rangle = \sum_{p=0}^n C_n^p \langle X^{n-p} \rangle \langle X \rangle^p (-1)^p, \quad (\text{VII.34})$$

avec $C_n^p = \frac{n!}{p!(n-p)!}$. Nous appliquons ce résultat à la variable aléatoire du temps :

$$Var(T_{approx}) = \langle T_{approx}^2 \rangle - \langle T_{approx} \rangle^2 = M \times \left[\langle \frac{1}{Q^2} \rangle - \langle \frac{1}{Q} \rangle^2 \right]. \quad (\text{VII.35})$$

$$T = \sum_{i=1}^M \Delta t_i = - \sum_{i=1}^M \frac{1}{Q_i} \ln(u_i). \quad (\text{VII.36})$$

En faisant l'hypothèse que les variables aléatoires u_i et $1/Q_i$ sont indépendantes. Cette hypothèse semble cohérente étant donné que la réalisation de u_i ne dépend pas de l'état du système donc de $1/Q_i$. Nous avons donc,

$$\langle \frac{1}{Q_i} \ln(u_i) \rangle = \langle \frac{1}{Q_i} \rangle \langle \ln(u_i) \rangle. \quad (\text{VII.37})$$

De plus, nous supposons que le système est à chaque instant dans un état stationnaire. Pour une simulation donnée, cette approximation nous permet de traiter $Q_i = Q$ comme une constante. Une telle approximation semble valide lorsque la distribution est piquée. Dans le cadre des approximations d'indépendances et de stationnarités, la moyenne de la variable aléatoire T est égale à,

$$\langle T \rangle = M \langle \frac{1}{Q} \rangle. \quad (\text{VII.38})$$

De même,

$$T_{mc}^{n-p} = \left(\frac{1}{Q} \right)^{n-p} \left(- \sum_{i=1}^M \ln(u_i) \right)^{n-p}. \quad (\text{VII.39})$$

Finalement, on obtient l'expression du moment centré d'ordre n de la variable aléatoire T :

$$\mu_n(T_{mc}) = (-1)^n \sum_{p=0}^n C_n^p M^p \left\langle \left(\frac{1}{Q} \right)^{n-p} \right\rangle \left\langle \frac{1}{Q} \right\rangle^p \left\langle \left(\sum_{i=1}^M \ln(u_i) \right)^{n-p} \right\rangle. \quad (\text{VII.40})$$

Si, à présent, nous considérons le pas de temps défini comme $\Delta t = 1/Q$, un calcul similaire nous donne :

$$\mu_n(T_{approx}) = M^n \sum_{p=0}^n C_n^p (-1)^p \left\langle \left(\frac{1}{Q} \right)^{n-p} \right\rangle \left\langle \frac{1}{Q} \right\rangle^p. \quad (\text{VII.41})$$

L'erreur que nous faisons sur le moment centré d'ordre n en prenant le pas de temps Δ_{approx} est donc donnée par :

$$\Delta\mu_n(T) = \mu_n(T_{mc}) - \mu_n(T_{approx}) = M^n \sum_{p=0}^n C_n^p (-1)^p \left\langle \left(\frac{1}{Q} \right)^{n-p} \right\rangle \left\langle \frac{1}{Q} \right\rangle^p A_{n-p}, \quad (\text{VII.42})$$

avec

$$A_{n-p} = \left(-\frac{1}{M} \right)^{n-p} \left\langle \left(\sum_{i=1}^M \ln(u_i) \right)^{n-p} \right\rangle - 1. \quad (\text{VII.43})$$

L'erreur est donc directement reliée à la quantité A_{n-p} . On obtient $A_0 = 0$, $A_1 = 0$ et $A_2 = 1/M$ cela nous permet de retrouver les résultats précédents, c'est-à-dire, $\Delta\mu_1(T) = 0$ et $\Delta\mu_2(T) = M\langle(1/Q)^2\rangle$. Nous allons maintenant comparer les résultats analytiques avec les simulations numériques.

Afin de vérifier la validité des résultats obtenus analytiquement, on simule via notre programme KMC l'évolution d'un îlot cubique de 1000 atomes initialement déposé sur un substrat complètement plat à $\chi = J_{s1}/J_1 = 0.2$, $\zeta = J_2/J_1 = 0.2$ et à la température $T/J_1 = 0.5$. Le programme réalise une simulation mère de 2×10^8 évènements et enregistre une mesure des pas de temps Δt_{approx} et Δt_{mc} un évènement sur cent, soit 2×10^6 mesures. La figure VII.2(c) représente la distribution des pas de temps $P_0(\Delta t_{approx})$ et $P(\Delta t_{mc})$.

Nous allons à présent montrer que indépendamment de la distribution du temps approximé P_0 , la distribution P sera strictement décroissante. Physiquement, cela signifie que le fait de multiplier la distribution P_0 par $-\ln(u)$ fait disparaître la structure en pics de P_0 , c'est-à-dire les temps caractéristiques associés aux configurations les plus probables du système.

En posant $t = -t_0 \ln(u)$, la distribution P s'écrit

$$P(t) = \int_0^1 \int_0^\infty du dt_0 P_0(t_0) P_u(u) \delta(t + t_0 \ln(u)). \quad (\text{VII.44})$$

Puis en utilisant l'égalité,

$$\delta(t + t_0 \ln(u)) = \frac{1}{|\ln(u)|} \delta\left(t_0 + \frac{t}{\ln(u)}\right), \quad (\text{VII.45})$$

avec U une variable aléatoire distribuée uniformément entre 0 et 1, nous avons $P_u(u) = 1$, on obtient :

$$P(t) = \int_0^1 \frac{1}{|\ln(u)|} P_0\left(\frac{-t}{\ln(u)}\right) du. \quad (\text{VII.46})$$

Nous dérivons $P(t)$ par rapport à t ,

$$P'(t) = \int_0^1 \frac{1}{\ln(u)^2} P'_0\left(\frac{-t}{\ln(u)}\right) du. \quad (\text{VII.47})$$

En faisant le changement de variable $v = -t/\ln(u)$, on obtient :

$$P'(t) = \int_0^\infty \frac{e^{-t/v}}{t} P'_0(v) dv. \quad (\text{VII.48})$$

A ce niveau, nous intégrons par partie

$$P'(t) = \left[\frac{e^{-t/v}}{t} P_0(v) \right]_0^\infty - \int_0^\infty \frac{e^{-t/v}}{v^2} P_0(v) dv. \quad (\text{VII.49})$$

Or nous connaissons certaines propriétés de P_0 , parmi elles :

$$\begin{cases} P_0(0) = 0, \\ \lim_{v \rightarrow 0} P(v) = 0, \\ P_0 \geq 0, \forall v \in \mathbb{R}^+. \end{cases} \quad (\text{VII.50})$$

On déduit donc que $P'(t) > 0$ pour tout t positif.

Afin de vérifier les résultats analytiques présentés dans la partie précédente on subdivise la simulation mère de 2×10^6 évènements en N_s simulations filles de M évènements de telle sorte à pouvoir calculer des moyennes d'ensemble. La Fig. VII.2(a) donne le temps moyen d'une simulation en fonction de M pour les deux pas de temps Δt_{approx} et Δt_{mc} . On observe que le temps moyen d'une simulation calculé avec le pas de temps Δt_{approx} est très proche de celui calculé avec Δt_{mc} ce qui est en accord avec les résultats analytiques (VII.28) et (VII.29). Nous trouvons que l'erreur relative sur la moyenne du temps reste très faible et ne dépend pas de M , plus exactement on trouve $|\mu_1(T_{approx}) - \mu_1(T_{mc})|/\mu_1(T_{mc}) \sim 10^{-3}$. On peut émettre l'hypothèse que l'origine de cette erreur est numérique et vient de la discrétisation de $\ln(u)$. De même, la Fig. VII.2(b) donne la variance du temps en fonction du nombre d'évènements M pour les deux pas de temps. On observe que avec ou sans approximation sur le pas de temps, la variance croît linéairement avec M . L'écart entre les variances en fonction de M est donné par la Fig. VII.2(d). Cela confirme un bon accord entre l'écart à la variance calculé analytiquement et l'écart obtenu par simulation KMC, c'est-à-dire que l'erreur absolue commise sur la variance en faisant l'approximation du pas de temps dépend linéairement de M .

Nous avons ainsi vérifié numériquement les résultats analytiques concernant l'erreur commise sur les moments centrés d'ordre 1 et 2 en faisant l'approximation du pas de temps.

VII.5 Annexe E : dénombrement des classes d'évènements

Rappelons que dans notre modèle seuls les atomes situés à la surface peuvent bouger vers un site du réseau libre de type NN. De plus, les mouvements autorisés sont ceux qui conservent un plus proche voisin ou un second plus proche voisin de type substrat ou absorbat. Chaque atome du réseau a une énergie dépendant seulement de la nature (s=substrat ou a=absorbat) et du nombre de premiers plus proches voisins et seconds plus proches voisins qu'il possède. De ce fait, nous pouvons dénombrer les énergies, ce qui permet de répartir les atomes en classes. Sachant que les taux de transitions atomiques caractérisant les différents mouvements possibles dépendent explicitement des énergies, il existe un lien direct entre les classes d'énergies et les classes de mouvements (ou encore classes d'évènements). Nous allons montrer qu'il existe pour notre système 5096 classes

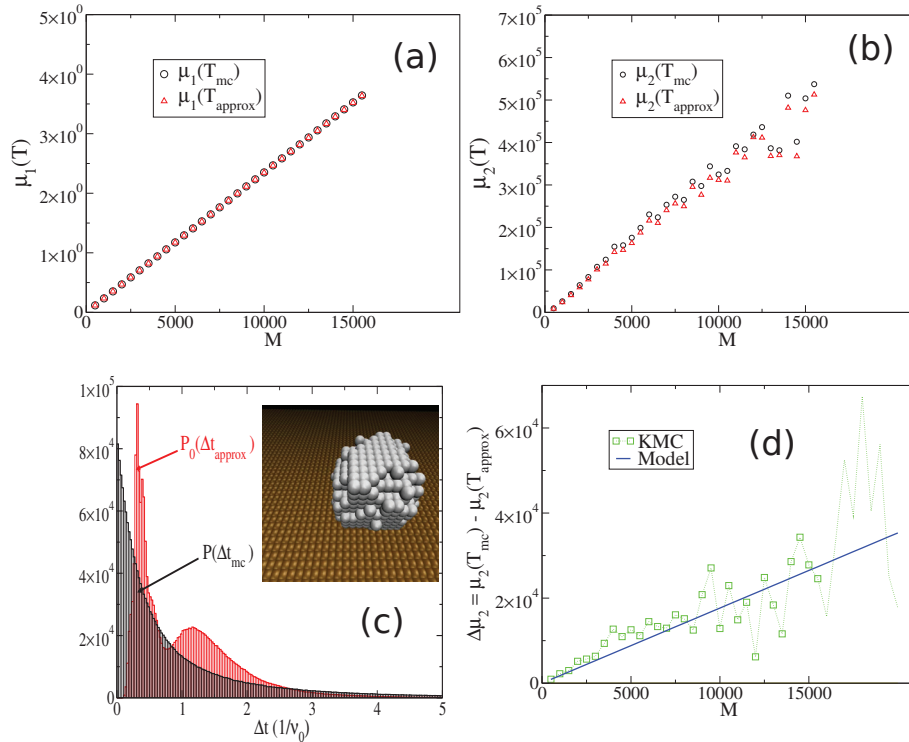


FIGURE VII.2 – Simulations KMC donnant le temps moyen (a) et la variance (b) en fonction du nombre d'évènements par simulation M . Les cercles correspondent au pas de temps Δt_{mc} et les triangles correspondent au pas de temps Δt_{approx} . (c) Histogrammes des distributions de Δt_{approx} et Δt_{mc} . (d) Erreur sur la variance du temps μ_2 en fonction du nombre d'évènements par simulation M . Les carrés verts sont issus des simulations KMC et la droite bleue correspond au modèle analytique : $\Delta\mu_2 = M\langle Q^2 \rangle$.

d'évènements.

Dans un réseau cubique, chaque atome possède 6 plus proches voisins et 12 seconds plus proches voisins. Si on ne considère pour l'instant que la liste des évènements (mouvements) l_1 prenant en compte les interactions entre les plus proches voisins, nous pouvons dresser le tableau VII.1 donnant le nombre de classes d'évènements en fonction du nombre de plus proches voisins.

Ainsi le nombre total de classes de mouvements l_1 ne prenant en compte que les interactions NN est égal à :

$$\sum_0^6 configuration \times nombre\ de\ sites\ libres = 56. \quad (VII.51)$$

On considère cette fois-ci les interactions NNN, en faisant un dénombrement analogue on obtient le tableau VII.2.

De la même manière, le nombre total de classes de mouvements l_2 ne prenant en compte que les interactions NNN est égal à :

$$\sum_1^{13} configuration = 91. \quad (VII.52)$$

Nombre de NN	Nombre de configurations \times Nombre de sites libres
0	1×6
1	$2 (a,s) \times 5$
2	$3 (aa,as,ss) \times 4$
3	$4 (aaa,aas,ssa,sss) \times 3$
4	5×2
5	6×1
6	7×0

TABLE VII.1 – Tableau donnant le nombre de configurations accessibles en fonction du nombre de NN.

Nombre de NNN	Nombre de configurations
0	1
1	2 (a,s)
2	3 (aa,as,ss)
3	4 (aaa,aas,ssa,sss)
...	...
12	13

TABLE VII.2 – Tableau donnant le nombre de configurations accessible en fonction du nombre de NNN.

Nous obtenons finalement le nombre total de classes d'évènements : $l_1 \times l_2 = 5096$.

VII.6 Annexe F : formalisme de l'équation maîtresse généralisée

Dans le cadre du postulat d'évolution, la physique statistique permet d'appréhender l'évolution d'un système physique macroscopique "pseudo-isolé" hors équilibre. Notons que par pseudo-isolé nous considérons que les effets extérieurs sont négligeables par rapport aux effets internes dans l'expression du hamiltonien, mais peuvent cependant avoir une influence sur les transitions microscopiques. Un tel système est décrit, à chaque instant t , par sa distribution de probabilité $P(\sigma, t)$, où σ représente l'ensemble des états propres du hamiltonien du système \mathcal{H} . Pour un système macroscopique "pseudo-isolé", l'équilibre est toujours un équilibre dynamique de telle sorte qu'il existe continuellement des transitions microscopiques. Le système est donc régi par une équation, dite équation maîtresse, donnant l'évolution des probabilités $P(\sigma, t)$ de se trouver dans un mélange statistique de micro-états à l'instant t . En utilisant le postulat d'ergodicité, la résolution par méthode analytique ou numérique de l'équation maîtresse permet d'accéder aux propriétés statiques du système à l'équilibre ou encore d'obtenir la dynamique de relaxation pour un état hors équilibre.

Si l'évolution du système macroscopique "pseudo-isolé" correspond à un processus de Markov stationnaire, nous pouvons décrire cette évolution grâce à une équation maîtresse. Un processus de Markov stationnaire est caractérisé par deux fonctions, la probabilité $P(\sigma, t)$ que le système se trouve dans l'état σ à l'instant t et la probabilité de transition par unité de temps $W(\sigma' \rightarrow \sigma)$ de l'état σ' vers l'état σ . Pour un tel processus, l'état du système au temps $t + \Delta t$ ne dépend que de l'instant précédent et non de l'histoire des états ("pertes de mémoire"), de plus la condition de stationnarité implique que les probabilités de transition par unité de temps ne sont sensibles qu'à la différence des temps Δt et non à

l'origine du temps. Considérons un temps caractéristique $\Delta t = \tau$ qui dépend des perturbations externes auxquelles le système macroscopique est soumis. Au bout d'un temps τ les perturbations externes transforment les équations déterministes de la mécanique quantique en des équations stochastiques en "brouillant" les relations de phases des fonctions d'ondes du système non perturbé. Autrement dit, ce temps τ correspond au temps nécessaire pour que le système perde la mémoire de ses états antérieurs. Il est généralement très petit devant le temps d'observation macroscopique τ_{obs} et grand devant le temps de transitions microscopiques. Ainsi, pendant un intervalle de temps τ il se produit un nombre important de transitions microscopiques. De plus, l'équation de Schrödinger gouvernant l'évolution microscopique est invariante par translation temporelle ce qui valide la condition de stationnarité. Donc en discrétisant le temps en pas de τ , nous pouvons à présent écrire l'équation maîtresse :

$$\frac{P(\sigma, t + \tau) - P(\sigma, t)}{\tau} = \sum_{\sigma'} W(\sigma' \rightarrow \sigma) P(\sigma', t) - \sum_{\sigma'} W(\sigma \rightarrow \sigma') P(\sigma, t). \quad (\text{VII.53})$$

Etant donné que τ est très inférieur au temps d'observation nous pouvons passer à la limite continue tout en gardant à l'esprit que τ reste grand devant le temps microscopique caractéristique.

$$\frac{\partial P(\sigma, t)}{\partial t} = \sum_{\sigma'} W(\sigma' \rightarrow \sigma) P(\sigma', t) - \sum_{\sigma'} W(\sigma \rightarrow \sigma') P(\sigma, t). \quad (\text{VII.54})$$

La résolution de l'équation maîtresse nécessite de connaître l'ensemble des probabilités de transition par unité de temps W . Pour cela nous faisons l'hypothèse de symétrie $W(\sigma' \rightarrow \sigma) = W(\sigma \rightarrow \sigma')$. De plus, les transitions microscopiques doivent conserver l'énergie du système.

Lorsque le système physique décrit par le hamiltonien \mathcal{H}^3 est dans un état stationnaire, les probabilités ne dépendent pas du temps. L'équation maîtresse s'écrit sous la forme d'un bilan détaillé faisant apparaître les distributions d'équilibre $P(\sigma, eq)$:

$$\frac{W(\sigma' \rightarrow \sigma)}{W(\sigma \rightarrow \sigma')} = \frac{P(\sigma, eq)}{P(\sigma', eq)} \text{ avec } P(\sigma, eq) = \frac{\exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\sigma)}{k_b T}\right)}{Z}. \quad (\text{VII.55})$$

Intéressons-nous à présent au mouvement aléatoire le long d'un axe Ox d'un solide ramené à son centre de gravité. L'espace est discrétisé en pas de longueur a , la position du solide est repéré sur l'axe par l'indice n . Nous pouvons écrire l'équation maîtresse en fonction des taux de transition indépendants du temps (r_n, g_n) et des probabilités de présence $P_n(t)$:

$$\partial_t P_n(t) = r_{n-1} P_{n-1}(t) + g_{n+1} P_{n+1}(t) - (g_n + r_n) P_n(t). \quad (\text{VII.56})$$

En prenant la limite continue de (VII.56) puis en faisant l'hypothèse que les taux de transition ainsi que les probabilités varient lentement avec n nous pouvons faire un développement de Taylor autour de $x = an$ à l'ordre 2

3. Dans le cas d'un modèle SOS (Solid On Solid) d'un cristal en interaction avec un substrat solide, la configuration du système σ est complètement déterminée par sa surface. On repère l'ensemble des atomes situés à la surface du cristal par l'ensemble de vecteurs d'entiers $\vec{h} = \vec{h}(1) \dots \vec{h}(N_s)$, où N_s est le nombre d'atomes à la surface du cristal. Si l'on considère seulement les interactions de paires caractérisées par les énergies de lien J_{ij} le Hamiltonien s'exprime $\mathcal{H}(\sigma) = \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} |\vec{h}(i) - \vec{h}(j)| + \Delta\mu \sum_i \vec{h}(i)$. Le second membre du Hamiltonien fait apparaître la différence de potentiel chimique entre la phase gazeuse et la phase cristalline.

$$\partial_t P(x, t) = (r_x - ar'_x + \frac{a^2}{2} r''_x)(P(x, t) - aP'(x, t) + \frac{a^2}{2} P''(x, t)) + (g_x + ag'_x + \frac{a^2}{2} g''_x)(P(x, t) + aP'(x, t) + \frac{a^2}{2} P''(x, t)) - (VII.57)$$

avec $\partial_x g_x = g'_x$, $\partial_{xx} g_x = g''_x$ et identiquement pour r_x . En développant l'expression (VII.57),

$$\partial_t P(x, t) = P(x, t)[a(g'_x - r'_x) + \frac{a^2}{2}(g''_x + r''_x)] + P'(x, t)[a(g_x - r_x) + a^2(g'_x + r'_x)] + P''(x, t)[\frac{a^2}{2}(r_x + g_x)] \quad (VII.58)$$

Dans le cas particulier où les taux de transition sont symétriques, $r_x = g_x = \gamma_x$ l'équation maîtresse se met sous la forme,

$$\partial_t P(x, t) + \partial_x J(x, t) = 0 \text{ avec } J(x, t) = -a^2 \partial_x [\gamma_x P(x, t)]. \quad (VII.59)$$

Dans le cas général, on obtient aussi une équation de diffusion faisant apparaître un courant de probabilité $J(x, t)$ sous une forme différente,

$$\partial_t P(x, t) + \partial_x J(x, t) = 0 \text{ avec } J(x, t) = -\frac{a^2}{2} \partial_x [(r_x + g_x)P(x, t)] - a(g_x - r_x)P(x, t). \quad (VII.60)$$

On peut définir le coefficient de diffusion $D_x = \frac{a^2}{2}(r_x + g_x)$ et le coefficient cinétique $K_x = a(g_x - r_x)$, on obtient alors

$$J(x, t) = -\partial_x [(D_x P(x, t)) - K_x P(x, t)]. \quad (VII.61)$$

VII.7 Annexe G : erreur statistique "versus" correction K_i sur le déplacement carré moyen

Supposons que nous effectuons M simulations KMC. Chaque simulation donne la position z_n en fonction du temps avec $n = 1, \dots, M$. En négligeant l'effet du coefficient cinétique K_i , la dynamique est purement diffusive et caractérisée par le seul coefficient D_i et z_n obéit à une distribution Gaussienne

$$P(z_n) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z_n^2}{4D_i t}}. \quad (VII.62)$$

La position quadratique moyenne z_n est indépendante de M :

$$V_1 = \left\langle \frac{1}{M} \sum_{n=1}^M z_n^2 \right\rangle = 2D_i t. \quad (VII.63)$$

La variance de V_1 est :

$$\begin{aligned} V_2 &= \left\langle \left(\frac{1}{M} \sum_{n=1}^M z_n^2 - \left\langle \frac{1}{M} \sum_{n=1}^M z_n^2 \right\rangle \right)^2 \right\rangle \\ &= 4D_i^2 t^2 \frac{(3M-1)}{M^2}. \end{aligned} \quad (VII.64)$$

L'écart type $V_2^{1/2} \sim D_i t / M^{1/2}$ est une estimation de l'erreur statistique sur V_1 lorsque nous effectuons M simulations. La correction sur la position quadratique moyenne donnée

par (III.44), qui est proportionnelle à K_i , ne peut être mesurée que si elle est supérieure à $V_2^{1/2}$. En conséquence, il faut que

$$K_i \left(\frac{t}{\pi D_i} \right)^{1/2} > V_2^{1/2}. \quad (\text{VII.65})$$

Cette condition peut être réécrite sous la forme

$$t < \frac{M}{12\pi} \frac{K_i^2}{D_i^3}. \quad (\text{VII.66})$$

VII.8 Annexe H : rapport d'aspect de l'état CB en présence d'élasticité

En l'absence d'élasticité, le rapport d'aspect de l'îlot $r = h/\ell = 1 + \delta$ en état CB à l'équilibre est toujours égal à 1. Lorsque'on introduit des contraintes élastiques à l'interface, le système peut modifier son rapport d'aspect afin de minimiser son énergie totale. Pour une déformation δ donnée et à volume fixé, on étudie la limite $\Delta F_{tot} = F_{tot}(r = 1 + \delta) - F_{tot}(r = 1) = 0$ dans l'espace de phase $\{\frac{\ell_p}{\ell_0}, \frac{\ell_p}{\ell_{el}}\}$. L'énergie totale en fonction de r est

$$\frac{F_{tot}}{\gamma_{av}\ell_p^2} = \bar{F}\left(\frac{\ell}{\ell_p}, r, h^* = 0, \chi\right) + \frac{\ell_p}{\ell_{el}} \bar{W}\left(\frac{\ell}{\ell_p}, r, h^* = 0\right). \quad (\text{VII.67})$$

En développant (VII.67) autour de $r = 1$ et sachant que $\partial_r \bar{F}(1, \chi) = 0$,

$$\begin{aligned} \frac{F_{tot}}{\gamma_{av}\ell_p^2} &= \bar{F}\left(\frac{\ell}{\ell_p}, 1, \chi\right) + \frac{\delta^2}{2} \partial_r^2 \bar{F}\left(\frac{\ell}{\ell_p}, 1, \chi\right) \\ &+ \frac{\ell_p}{\ell_{el}} \left(\bar{W}\left(1, \frac{\ell}{\ell_p}\right) + \delta \partial_r \bar{W}\left(1, \frac{\ell}{\ell_p}\right) \right). \end{aligned} \quad (\text{VII.68})$$

Pour les trois configurations de collapse, on a $\bar{F} = \frac{2}{\ell_p^2} (V^{2/3}(r^{-2/3} + 2r^{1/3}) - \chi\ell_p)$, donc la dérivée seconde de \bar{F} par rapport à r donne $\frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial r^2} = \frac{4V^{2/3}}{9\ell_p^2} (5r^{-8/3} - 2r^{-5/3})$. On cherche à présent la valeur d'équilibre de δ_{eq} donnée par $\partial_\delta F_{tot} = 0$. On obtient

$$\partial_r \bar{W}\left(1, \frac{\ell}{\ell_p}\right) = -\frac{4\delta_{eq}\ell_{el}V^{2/3}}{3\ell_p^3}. \quad (\text{VII.69})$$

Pour déterminer $\partial_r \bar{W}\left(1, \frac{\ell}{\ell_p}\right)$, on choisit un cristal cubique de $V = \ell_0^3 = 30^3$ atomes puis on change son rapport d'aspect en réduisant sa largeur de deux couches atomiques. Afin de conserver un volume constant, les atomes enlevés sur les facettes latérales sont placés sur la facette supérieure de l'îlot. Cette transformation $\ell_0 \rightarrow \ell_0 - 2$ à $V = 30^3$ constant correspond à $\delta \approx 21\%$. La Fig. VII.3 montre l'état le plus favorable énergétiquement pour le cristal ($\delta = 0$ ou $\delta = 0.21$) selon la valeur des paramètres $\{\frac{\ell_p}{\ell_0}, \frac{\ell_p}{\ell_{el}}\}$. Pour un pilier de largeur ℓ_p , quand le désaccord de paramètre de maille est faible, le minimum d'énergie correspond à $r = 1$ (cercle). Au contraire, quand le désaccord de paramètre de maille augmente le minimum d'énergie est obtenu pour $r = 1.21$. Nous pouvons donc conclure que lorsque $\ell_p < \ell_0$, on peut négliger le changement du rapport d'aspect de l'îlot du aux effets élastiques dans l'état CB.

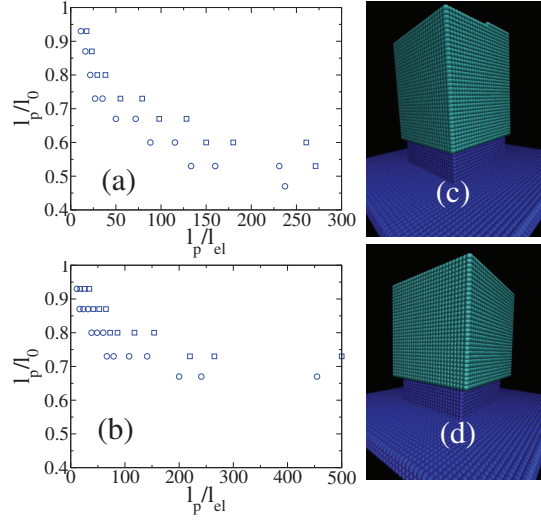


FIGURE VII.3 – Etat de moindre énergie ($\delta = 0$ cercle (d) ou $\delta = 0.21$ carré (c)) en fonction de $\frac{\ell_0}{\ell_p}$ et $\frac{\ell_p}{\ell_{el}}$ pour les cas $n_s = 0$ (a) et $n_s = 2$ (b). Paramètres des simulations KMC : $N = 30^3$, $\ell_{pz} = 10$, $\chi = 0.8$ et $\zeta = 0$

VII.9 Annexe I : erreur sur l'énergie libre durant le effondrement à largeur fixée

Nous avons estimé numériquement l'évolution de l'énergie élastique durant le effondrement en gardant la largeur de l'îlot constante $\ell_{eq} = \ell_0$. En comparant ces résultats avec l'expression analytique de l'énergie libre de surface/interface donnée par (IV.8) calculée en prenant la valeur d'équilibre ℓ_{eq} nous avons pu extraire la valeur critique de χ^* au-dessus de laquelle l'état CB en présence d'élasticité devient instable, et nous avons pu vérifier quantitativement ce seuil à l'aide de simulations KMC complètes.

Dans cette partie, nous allons étudier l'erreur commise sur l'énergie libre F en considérant un îlot de largeur fixée ℓ_0 durant le effondrement. Pour les trois configurations de effondrement, la différence entre l'énergie libre avec la largeur d'équilibre ℓ_{eq} et avec la largeur fixée ℓ_0 s'écrit,

$$\frac{F(\ell_0) - F(\ell_{eq})}{\gamma_{av}} = \frac{4h^*\ell_p^2 + 6\ell_0^3}{\ell_0} - 6(\ell_0^3 + h^*\ell_p^2)^{2/3}. \quad (\text{VII.70})$$

Dans la limite où $\ell_p \ll \ell_0$ cette erreur devient,

$$\frac{F(\ell_0) - F(\ell_{eq})}{\gamma_{av}} \approx \frac{16}{3} \frac{h^*\ell_p^2}{\ell_0}. \quad (\text{VII.71})$$

On observe donc que l'erreur croît linéairement avec h^* . Cependant, le fait de prendre $\ell_{eq} = \ell_0$ ne modifie en rien les valeurs de χ_c donnée par (IV.8) et χ^* donnée par (IV.13) car cette approximation ne change pas l'expression analytique de \bar{F}_2 .

De même, on peut estimer l'erreur commise sur χ_a correspondant à la valeur critique au-dessus de laquelle le effondrement est complet. L'erreur faite sur χ_a est donné par

$$\lim_{h^* \rightarrow \ell_0} \frac{\partial F(\ell_0) - F(\ell_{eq})}{\partial h^*} = \frac{4\ell_p^2 \gamma_{av}}{\ell_0} \left(1 - \left(1 + \frac{\ell_p^2}{\ell_0^2} \right)^{-1/3} \right). \quad (\text{VII.72})$$

Dès que $\ell_p \ll \ell_0$, les expressions (VII.70) et (VII.72) tendent vers 0.

VII.10 Annexe J : théorie de l'élasticité

VII.10.1 Théorie linéaire de l'élasticité

En faisant l'approximation que le tenseur des contraintes σ_{ij} dépend linéairement du tenseur des déformations ϵ_{kl} , nous pouvons écrire la loi de Hooke

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl}. \quad (\text{VII.73})$$

La quantité C est un tenseur d'ordre 4 ayant ainsi 81 composantes, appelé le tenseur de module élastique. Cependant, étant donné que les tenseurs σ et ϵ sont symétriques, seulement 21 composantes sont indépendantes. Nous voulons à présent déterminer une expression de la densité d'énergie libre ne dépendant pas de la base dans laquelle on l'exprime en fonction du tenseur des déformations. L'idée est de postuler que la densité d'énergie libre élastique est de forme quadratique⁴ et invariante la plus simple possible construite à partir des invariants scalaires du tenseur des déformations ϵ

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl}. \quad (\text{VII.74})$$

Pour un solide anisotrope la densité d'énergie élastique s'écrit

$$\phi = \phi_0 + a \left(\sum_i \epsilon_{ii} \right)^2 + b \sum_{i \neq j} (\epsilon_{ij}^2 - \epsilon_{ii} \epsilon_{jj}), \text{ solide anisotrope.} \quad (\text{VII.75})$$

Où a et b sont deux coefficients scalaires indépendants. Dans le cas d'un solide isotrope, seulement 2 des composantes du tenseur C sont indépendantes, la relation entre le tenseur des déformations et celui des contraintes se simplifie nettement. En introduisant les coefficients de Lamé $\mu = b$ et $\lambda = 2(a - b)$, on peut réécrire la densité d'énergie libre :

$$\phi = \phi_0 + \frac{\lambda}{2} \left(\sum_i \epsilon_{ii} \right)^2 + \mu \sum_{i \neq j} \epsilon_{ij}^2, \text{ solide isotrope.} \quad (\text{VII.76})$$

En décomposant le tenseur des déformations en une partie prenant en compte les effets des cisaillements (déformation sans changement de volume) et l'autre partie, les effets des compressions (déformation avec changement de volume), nous pouvons exprimer l'énergie libre élastique comme :

$$\phi = \phi_0 + \underbrace{\mu \sum_{i \neq j} (\epsilon_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \sum_k \epsilon_{kk})^2}_{\text{Energie libre de cisaillement}} + \underbrace{\frac{K}{2} \left(\sum_i \epsilon_{ii} \right)^2}_{\text{Energie libre de compression}}. \quad (\text{VII.77})$$

Dans l'expression (VII.77), le coefficient K est le module d'élasticité à la compression isostatique (bulk modulus), il traduit la résistance du système à une compression. La formulation de l'élasticité pour un solide isotrope faisant intervenir les coefficients de Lamé est difficilement interprétable physiquement. Afin d'obtenir une écriture adéquate on introduit le coefficient de Poisson ν et le module de Young E en inversant la relation $\sigma_{ij} = \left(\frac{\partial \phi}{\partial \epsilon_{ij}} \right)_T$.

$$\begin{cases} \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \\ E = \mu \frac{(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu} \end{cases} \quad (\text{VII.78})$$

4. Etant donné que l'énergie libre est homogène de degré 2 et différentiable en tous points nous pouvons écrire l'identité d'Euler : $\sum_{i \neq j} \epsilon_{ij} \frac{\partial \phi}{\partial \epsilon_{ij}} = 2\phi$.

Le coefficient de Poisson ν correspond au rapport de la déformation transverse (perpendiculaire à la contrainte exercée sur le solide) divisé par la déformation axiale (parallèle à la contrainte exercée sur le solide). En d'autres termes, il caractérise la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de la contrainte appliquée. Le module de Young est une constante correspondant au rapport entre la contrainte exercée sur le solide et la déformation engendrée. Finalement nous pouvons écrire, dans le cadre des approximations réalisées, les relations reliant les déplacements aux contraintes :

$$\begin{cases} \epsilon_{ii} = \frac{1}{E}[\sigma_{ii} - \nu(\sigma_{jj} + \sigma_{kk})] \\ \epsilon_{ij} = \frac{1}{E}(1 + \nu)\sigma_{ij} \end{cases} \quad (\text{VII.79})$$

Jusqu'à présent, nous avons décrit la théorie de l'élasticité pour un cristal macroscopique dans l'approximation continue sans spécifier la structure de la maille cristalline. Dans la suite, nous allons présenter un modèle microscopique de l'élasticité pour un réseau cubique monoatomique correspondant au modèle étudié dans cette thèse.

VII.10.2 Symétrie cubique

La structure cubique possède 4 axes de symétrie d'ordre 3, ces axes sont colinéaires aux directions (111). L'effet d'une rotation $2\pi/3$ autour de ses 4 axes donne :

$$\begin{cases} x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x \\ x \rightarrow z \rightarrow -y \rightarrow x \\ -x \rightarrow z \rightarrow -y \rightarrow -x \\ -x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow -x \end{cases} \quad (\text{VII.80})$$

En utilisant les symétries de la géométrie cubique, il existe seulement 3 coefficients élastiques différents et non nuls C_{11} , C_{12} et C_{44} (avec $C_{11} = C_{xxxx}$, $C_{12} = C_{xyyy}$ et $C_{44} = C_{xyxy}$). En choisissant les axes (x,y,z) parallèles aux arêtes du cube, le tenseur des coefficients élastiques devient :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{VII.81})$$

L'expression de la densité d'énergie libre élastique s'écrit,

$$\phi = \frac{1}{2} \left(C_{11}(\epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{yy}^2 + \epsilon_{zz}^2) + 4C_{44}(\epsilon_{yz}^2 + \epsilon_{zx}^2 + \epsilon_{xy}^2) + 2C_{12}(\epsilon_{yy}\epsilon_{zz} + \epsilon_{zz}\epsilon_{xx} + \epsilon_{xx}\epsilon_{yy}) \right). \quad (\text{VII.82})$$

Dans le cas d'un solide isotrope (de maille cubique) nous pouvons identifier l'expression (VII.82) à l'expression de l'énergie libre définie faisant intervenir les coefficients de Lamé (VII.76), on en déduit :

$$C_{11} = 2\mu + \lambda, \quad C_{12} = \lambda, \quad C_{44} = \mu. \quad (\text{VII.83})$$

VII.10.3 Du macroscopique au microscopique

Dans le cas simple d'un cristal cubique de paramètre de maille a et lorsque les déplacements des atomes par rapport à leur position d'équilibre est petite devant le pas du réseau

a , nous pouvons modéliser les forces élastiques par des forces dérivant d'un potentiel central. On considère donc que chaque atome du cristal interagit avec ses plus proches voisins (NN) et ses seconds plus proches voisins (NNN) via une force de rappel modélisée par des ressorts linéaires de constantes de raideur k_1 et k_2 . Il est possible, dans ce cas, de calculer analytiquement l'expression des coefficients élastiques C_{ijkl} en fonction de k_1 et k_2 . L'idée directrice est de calculer la force, ou bien l'augmentation d'énergie potentielle élastique⁵, que subit un atome du cristal lorsque ses voisins sont déplacés de leur position d'équilibre. Une fois que nous avons calculé cette grandeur à partir de considérations microscopiques (coarse grained), nous pouvons l'identifier à l'équation du mouvement donné par le PFD faisant apparaître explicitement les coefficients élastiques, (ou à la densité d'énergie libre élastique ϕ du cristal) et donc obtenir une relation entre (C_{11} , C_{12} , C_{44}) et (k_1 , k_2).

On considère un cristal déplacé de sa forme d'équilibre sous l'action d'une déformation homogène et de faible amplitude décrite par ϵ_{ij} . Chaque atome du cristal subit un déplacement tel que,

$$\begin{cases} u_x = \epsilon_{xx}x + \epsilon_{xy}y + \epsilon_{xz}z, \\ u_y = \epsilon_{yx}x + \epsilon_{yy}y + \epsilon_{yz}z, \\ u_z = \epsilon_{zx}x + \epsilon_{zy}y + \epsilon_{zz}z. \end{cases} \quad (\text{VII.84})$$

Soit (l,m,n) les indices de Miller permettant de repérer la position des atomes dans la maille cubique, la force qui s'exerce sur l'atome (l,m,n) dans la direction Ox est égale à :

$$\begin{aligned} F_x(l, m, n) = & k_1[u_x(l+1, m, n) + u_x(l-1, m, n) - 2u_x(l, m, n)] + \\ & \frac{k_2}{2}[u_x(l+1, m, n+1) + u_x(l+1, m+1, n) + u_x(l+1, m, n-1) + u_x(l+1, m-1, n) + \\ & u_x(l-1, m+1, n) + u_x(l-1, m, n-1) + u_x(l-1, m-1, n) + u_x(l-1, m, n+1) - \\ & 8u_x(l, m, n)] + \frac{k_2}{2}[u_y(l+1, m+1, n) + u_y(l-1, m-1, n) - u_y(l+1, m-1, n) - \\ & u_y(l-1, m+1, n) + u_z(l+1, m, n+1) + u_z(l-1, m, n-1) - u_z(l+1, m, n-1) - \\ & u_z(l-1, m, n+1)]. \end{aligned} \quad (\text{VII.85})$$

Ou encore,

$$F_x(l, m, n) = a^2 k_1 \left[\frac{\Delta^2 u_x}{\Delta l^2} \right] + a^2 k_2 \left[2 \frac{\Delta^2 u_x}{\Delta l^2} + \frac{\Delta^2 u_x}{\Delta m^2} + \frac{\Delta^2 u_x}{\Delta n^2} \right] + a^2 k_2 \left[2 \frac{\Delta^2 u_y}{\Delta l \Delta m} + 2 \frac{\Delta^2 u_z}{\Delta l \Delta n} \right]. \quad (\text{VII.86})$$

Lorsqu'on projette le principe fondamental de la dynamique sur l'axe Ox et en introduisant la densité ρ , nous obtenons l'équation du mouvement d'un atome de la maille sur Ox ,

$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z}. \quad (\text{VII.87})$$

Avec les symétries du réseau cubique, l'équation du mouvement devient,

$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial \epsilon_{xx}}{\partial x} + C_{12} \left(\frac{\partial \epsilon_{yy}}{\partial x} + \frac{\partial \epsilon_{zz}}{\partial x} \right) + C_{44} \left(\frac{\partial \epsilon_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \epsilon_{xz}}{\partial z} \right). \quad (\text{VII.88})$$

Que l'on peut écrire en fonction des déplacements u_x , u_y et u_z ,

$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial x \partial z} \right). \quad (\text{VII.89})$$

En prenant la limite continue de l'expression (VII.85), nous avons :

5. En sommant sur tous les atomes nous pouvons calculer l'énergie stockée dans l'ensemble des ressorts U_0 , cette énergie est reliée à la densité d'énergie élastique ϕ : $\phi = \frac{U_0}{2a^3}$.

$$a^{-3}F_x(l, m, n) = \rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = \frac{k_1}{a} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{k_2}{a} \left(2 \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) + \frac{k_2}{a} \left(2 \frac{\partial^2 u_y}{\partial x \partial y} + 2 \frac{\partial^2 u_z}{\partial x \partial z} \right). \quad (\text{VII.90})$$

Nous pouvons à présent identifier l'équation (VII.90) avec (VII.89), nous obtenons :

$$C_{11} = \frac{k_1 + 2k_2}{a} \quad \text{et} \quad C_{12} = C_{44} = \frac{k_2}{a}. \quad (\text{VII.91})$$

VII.10.4 Elasticité isotrope

Nous pouvons réécrire l'expression (VII.89) sous la forme,

$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = (C_{11} - C_{12} - 2C_{44}) \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + C_{44} \nabla^2 u_x + (C_{12} + C_{44}) \frac{\partial \nabla \vec{u}}{\partial x}, \quad (\text{VII.92})$$

avec le $\vec{u} = u_x \vec{i} + u_y \vec{j} + u_z \vec{k}$, le champ de déplacement. Dans le cas où $C_{11} - C_{12} = 2C_{44}$, l'équation (VII.92) devient,

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = C_{44} \nabla^2 \vec{u} + (C_{12} + C_{44}) \vec{\nabla}(\nabla \vec{u}). \quad (\text{VII.93})$$

L'équation (VII.93) est invariante sous les rotations d'axes Ox , Oy et Oz . La condition d'isotropie s'écrit donc $C_{11} - C_{12} = 2C_{44}$, où encore $k_1 = k_2$ et $\lambda = \mu$.

Finalement, en utilisant les relations (VII.78), nous pouvons exprimer le coefficient de Poisson ν et le module de Young E dans le cas d'un réseau cubique dans l'approximation isotrope :

$$\nu = \frac{1}{4} \quad \text{et} \quad E = \frac{5k_1}{2} = \frac{5k_2}{2}. \quad (\text{VII.94})$$

VII.11 Annexe K : morphologie d'un cristal durant la phase de diffusion sur 1 pilier

A la fin du collapse, si la hauteur du pilier ℓ_{pz} est plus petite que la taille caractéristique du cristal ℓ_0 , le collapse prend fin dès que l'îlot a atteint le substrat. Dans ce cas, des processus similaires à l'imbibition peuvent apparaître [50]. Dans le cas inverse où $\ell_{pz} \gg \ell_0$, l'îlot peut complètement collapse le long du pilier jusqu'à une profondeur de pénétration h_m^* avec h_m^* la solution physique de l'équation $h_m^{*3} - \ell_p^2 h_m^* - V = 0$. Au-dessus de h_m^* , l'îlot explore un paysage énergétique plat et diffuse donc verticalement le long du pilier [67]. Il existe une barrière d'énergie entre le dernier moment du collapse déterministe et le début de la phase de diffusion, *i.e.* pour $h = 0$, égale à $\Delta E \approx 2\ell_p^2 \gamma_{av} (1 - \chi) \gg kT$ ce qui assure l'irréversibilité du collapse. En suivant le même raisonnement que pour le collapse de l'état CB, nous pouvons imaginer quatre géométries de diffusion : symétrique $n_s = 0$, bordure $n_s = 1$, coin $n_s = 2$ et un cas où le cristal et le pilier ont seulement un côté en contact que l'on notera $n_s = 3$. Ici, nous allons démontrer que, sans élasticité, indépendamment de la géométrie du collapse, il existe deux configurations géométriques favorables énergétiquement durant la diffusion. En utilisant la conservation de la masse, les énergies libres non équilibrées des quatre configurations s'écrivent,

$$\frac{F}{\gamma_{av}} = \begin{cases} 2(\ell^2 - \ell_p^2) + \frac{V}{\ell^2 - \ell_p^2}(4\ell_p(1 - 2\chi) + 4\ell) & \text{symétrique,} \\ 2(\ell^2 - \ell_p^2) + \frac{V}{\ell^2 - \ell_p^2}(3\ell_p(1 - 2\chi) + (4\ell - \ell_p)) & \text{bordure,} \\ 2(\ell^2 - \ell_p^2) + \frac{V}{\ell^2 - \ell_p^2}(2\ell_p(1 - 2\chi) + (4\ell - 2\ell_p)) & \text{coin,} \\ 2\ell^2 + \frac{V}{\ell^2}(\ell_p(1 - 2\chi) + (4\ell - \ell_p)) & \text{côté.} \end{cases} \quad (\text{VII.95})$$

On trouve la forme d'équilibre du cristal donnée par ℓ_{eq} en résolvant numériquement l'équation $\frac{\partial F}{\partial \ell} = 0$.

Sur la Fig. VII.4 on trace l'évolution de l'énergie libre F durant la diffusion en fonction de χ pour les quatre configurations. On observe clairement qu'il existe deux configurations de plus basse énergie selon la valeur de χ . Nous pouvons donc définir un coefficient de mouillage critique χ_f tel que la configuration de plus basse énergie sera en coin $n_s = 2$ si $\chi > \chi_f$ et en contact avec un seul côté $n_s = 3$ si $\chi < \chi_f$. Les simulations KMC à $T = 0.5$ puis thermalisées à $T = 0.1$ afin de supprimer la micro rugosité, confirment les résultats analytiques. Par exemple, les simulations KMC réalisées pour $\ell_p = 4$, $\ell_0 = 14$ donnent $0.29 < \chi_f < 0.32$ et la résolution numérique des équations analytiques (VII.95) donne $\chi_f = 0.286$. Notons que des résultats similaires, concernant la stabilité et la morphologie, existent dans le cas d'une goutte liquide sur un cylindre [41].

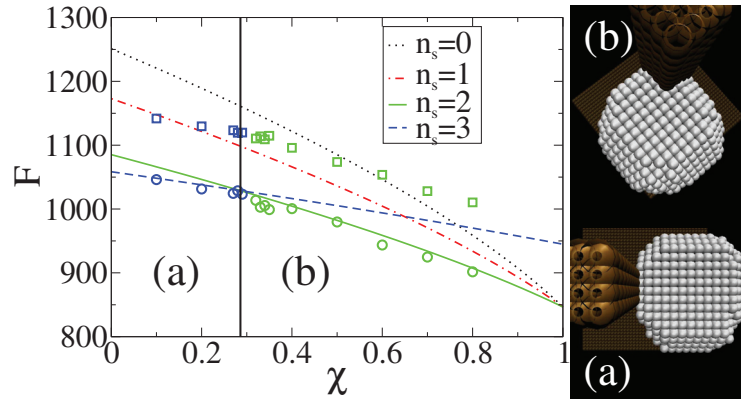


FIGURE VII.4 – Courbes représentatives des équations (VII.95). Les symboles correspondent aux simulations KMC à $\zeta = 0.2$, $\ell_0 = 14$, $\ell_p = 4$, $T = 0.5$ (carré) et $T = 0.1$ (cercle). La ligne verticale à $\chi_f = 0.286$ indique la transition de l'état en contact avec un côté $n_s = 3$ (a) vers l'état en coin $n_s = 2$ (b).

VII.12 Annexe L : calcul analytique de l'évolution de l'énergie élastique durant le collapse

VII.12.1 Cas $h^* \ll \ell_p$: début du collapse

Dans cette partie, nous souhaitons estimer la variation de l'énergie élastique durant les premiers instants du collapse, *i.e.* $h^* = 0 \rightarrow h^* \approx a$. Lorsque le cristal commence à collapser, il subit une compression (ou une dilatation selon le signe de $a_s - a$) en raison des forces élastiques agissant à l'interface. L'interface est un lieu où le désaccord de maille impose des contraintes élastiques. En première approximation, dans l'état CB à $h^* = 0$, nous assimilons ces contraintes à un "stress" de surface moyen constant σ_0 agissant sur l'îlot et sur le pilier. Puisque ce stress de surface est différent de celui de la surface libre

(nul dans notre cas mais non nul pour une surface cristalline en général) ses conséquences peuvent être modélisées par une densité de force \vec{f}_0 le long du pourtour de la zone de contact entre le pilier et l'îlot, dirigée selon la normale du pourtour. Cette ligne de forces déforme à la fois l'îlot et le pilier, mais chaque partie est considérée séparément.

Lorsque l'îlot est partiellement empalé, avec $h^* \ll \ell_p$, les h^*/a premières couches du pilier sont immergées dans l'îlot. Leur compression ou tension donne lieu à un stress de surface moyen supplémentaire proportionnel à h^* .

Finalement, nous approximations l'effet de l'empalement par une densité de forces $\vec{f} = \vec{f}_0 + \vec{f}h^* = \vec{f}(h_0 + h^*)$. Or, l'énergie élastique en présence de forces appliquées à un solide est quadratique dans les forces appliquées. En conséquence, l'énergie élastique est proportionnelle à $(h_0 + h^*)^2$. D'après ce résultat, on attend une croissance de l'énergie élastique plus rapidement qu'un comportement linéaire en h^* pour les faibles valeurs de h^* , c'est-à-dire au début de l'empalement.

L'expression exacte de l'énergie élastique est difficile à obtenir dans notre géométrie. Cependant, en première approximation tant que le pilier n'est pas proche du bord de la facette supérieure de l'îlot, nous assimilons l'îlot à un solide semi-infini, et il est possible d'utiliser les expressions connues des déformations appliquées à la surface plane d'un solide semi-infini [82].

Considérons une force \vec{f}_1 agissant au point $M_1(x_1, y_1)$, cette force crée un déplacement élastique $\vec{u}_2 = G\vec{f}_1$ au point $M_2(x_2, y_2)$, où G est la fonction de Green élastique. En notant la distance $|M_1\vec{M}_2| = r$, l'énergie élastique d'interaction entre deux monopoles de force est donnée par

$$w = -\frac{1+\nu}{\pi Y} \left(\frac{1-\nu}{r} \vec{f}_1 \vec{f}_2 + \frac{\nu}{r^3} (\vec{f}_1 \vec{r})(\vec{f}_2 \vec{r}) \right). \quad (\text{VII.96})$$

Dans notre géométrie l'interface est carrée, ce qui implique que la variation de l'énergie élastique totale possède trois termes : une énergie propre W^{self} , une énergie d'interaction entre deux segments parallèles W^{\parallel} et une énergie d'interaction entre deux segments perpendiculaires W^{\perp} . Ces trois contributions sont schématisées sur la Fig. VII.5. Nous allons à présent calculer ces trois contributions.

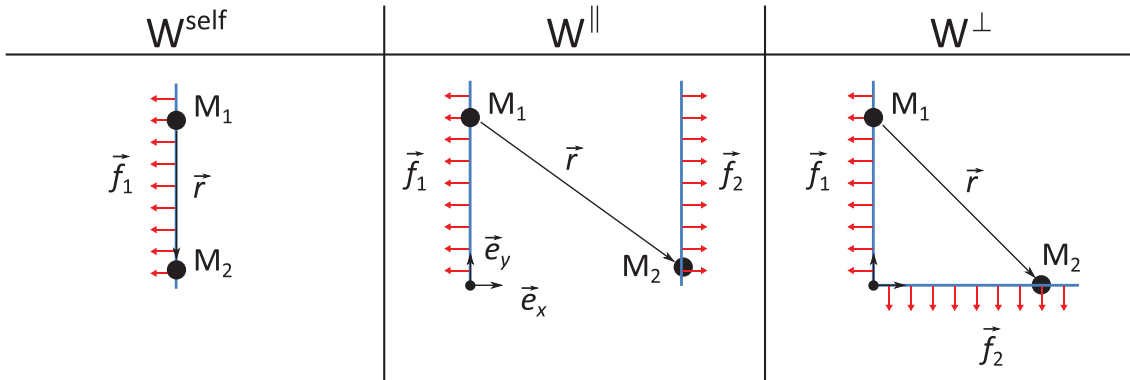


FIGURE VII.5 – Schéma des lignes d'interaction élastiques.

On considère une distribution de force perpendiculaire sur un segment de longueur ℓ_p . L'énergie propre est donnée par $W^{self} = \iint w dx_1 dx_2$ sur le domaine $\{(x_1, x_2) \in [0, \ell_p^2] \setminus |x_1 - x_2| \geq a\}$. Etant donné que $\vec{r} = (x_2 - x_1)\vec{e}_x$ est perpendiculaire à la force, l'intégrale se réduit à

$$W^{self} = -\frac{A(h^*)}{2} \int_0^{\ell_p} \int_0^{\ell_p} \left(\frac{1-\nu}{r} \right) dx_1 dx_2 \quad (\text{VII.97})$$

avec $A(h^*) = \frac{1+\nu}{\pi Y} f^2(h^* + h_0)^2$. Le résultat de (VII.97) donne

$$W^{self} = A(h^*) \ell_p (1 - \nu) \left(1 - \ln\left(\frac{\ell_p}{a}\right) \right) \quad (\text{VII.98})$$

En suivant la même idée, l'interaction élastique entre deux segments parallèles séparés d'une distance ℓ_p s'écrit $W^{\parallel} = \int \int w dx_1 dx_2$ sur le domaine $\{(y_1, y_2) \in [0, \ell_p^2]\}$ avec $\vec{r} = \ell_p \vec{e}_x + (y_2 - y_1) \vec{e}_y$

$$W^{\parallel} = A(h^*) \int_0^{\ell_p} \int_0^{\ell_p} \left(\frac{1 - \nu}{r} + \frac{\nu \ell_p^2}{r^3} \right) dy_1 dy_2. \quad (\text{VII.99})$$

Le résultat analytique donne

$$W^{\parallel} = 2A(h^*) \ell_p \left((1 - \nu)(\ln(1 + \sqrt{2}) + 1 - \sqrt{2}) + \nu(\sqrt{2} - 1) \right). \quad (\text{VII.100})$$

De même, l'interaction élastique entre deux segments perpendiculaires s'écrit $W^{\perp} = \int \int w dx_1 dx_2$ sur le domaine $\{(x_1, x_2) \in [0, \ell_p^2]\}$ avec $\vec{r} = x_2 \vec{e}_x - y_1 \vec{e}_y$. Etant donné que f_1 est perpendiculaire à f_2 ,

$$W^{\perp} = A(h^*) \int_0^{\ell_p} \int_0^{\ell_p} \frac{y_1 x_2 \nu \ell_p^2}{r^3} dy_1 dx_2. \quad (\text{VII.101})$$

Ou encore

$$W^{\perp} = A(h^*) \nu \ell_p (2 - \sqrt{2}). \quad (\text{VII.102})$$

Finalement, on obtient que la variation de l'énergie élastique totale W durant les premiers instants du collapse pour les trois configurations s'écrit

$$W = \begin{cases} 2W^{\parallel} + 4W^{\perp} + 4W^{self} & \text{pour } n_s = 0, \\ W^{\parallel} + 2W^{\perp} + 3W^{self} & \text{pour } n_s = 1, \\ W^{\perp} + 2W^{self} & \text{pour } n_s = 2. \end{cases} \quad (\text{VII.103})$$

En conclusion, on s'attend à ce que $W \sim (h^* + h_0)^2$ au début du collapse.

VII.12.2 Cas $h^* \gg \ell_p$: collapse partiel

Indépendamment de la configuration de collapse, dès que $h^* > a$, nous ne pouvons plus utiliser la formule donnée dans la partie précédente pour calculer l'énergie élastique. En suivant les travaux de Eshelby [43, 44], nous pouvons traiter la partie du pilier à l'intérieur du cristal comme une inclusion. Suivant cette idée, Eshelby a montré que pour une inclusion ellipsoïdale de volume V_I à l'intérieur d'un milieu homogène infini de volume V , les contraintes et les déformations à l'intérieur de l'inclusion étaient uniformes. Dans ce cas spécifique, l'énergie totale du système inclusion+cristal est donnée par :

$$W = \frac{1}{2} \int_{V_I} \sigma_{ij}^I e_{ij}^I dV + \frac{1}{2} \int_{V-V_I} \sigma_{ij}^M e_{ij}^M dV. \quad (\text{VII.104})$$

Le calcul de ces deux intégrales donne,

$$W = -\frac{1}{2} \sigma_{ij}^I e_{ij}^* V^I. \quad (\text{VII.105})$$

Dans l'expression (VII.105), σ_{ij}^I est le champ de contrainte à l'intérieur de l'inclusion et e_{ij}^* est appelé "eigenstrain" signifiant le champ de déformation de l'inclusion en l'absence

de contrainte (c'est-à-dire la déformation dans l'inclusion placée en dehors du milieu de volume V).

Bien que la partie du pilier à l'intérieur du cristal ne possède pas une forme ellipsoïdale et que le cristal ait une taille finie, il est possible d'appliquer la formule (VII.105) en remplaçant σ_{ij}^I par la moyenne des contraintes $\langle \sigma_{ij}^I \rangle$. On obtient une expression de l'énergie élastique

$$W = -\frac{1}{2} \langle \sigma_{ij}^I \rangle e_{ij}^* \ell_p^2 h^*. \quad (\text{VII.106})$$

Pour cela, on a supposé que $V^I \ll V$ afin de pouvoir négliger les effets des surfaces libres et on considère que l'énergie élastique enmagasinée dans le pilier à l'extérieur du cristal est négligeable, ce qui est le cas lorsque le pilier est nettement plus fin que le cristal. L'expression (VII.106) montre que l'énergie élastique $W \sim h^*$ après les premiers instants du collapse.

Bibliographie

- [1] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, and N. Sawaki. Wetting of solid adsorbate islands on nanogroove surfaces. *J. Cryst. Growth*, 98 :209, 1989.
- [2] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda. Wetting of solid adsorbate islands on nanogroove surfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 48 :353, 1986.
- [3] J.-N. Aqua, I. Berbezier, L. Favre, T. Frisch, and A. Ronda. Growth and self-organization of sige nanostructures. *Physics Reports*, 522(2) :59 – 189, 2013. Growth and self-organization of SiGe nanostructures.
- [4] R.J. Asaro and W.A. Tiller. Interface morphology development during stress corrosion cracking : Part i. via surface diffusion. *Metallurgical Transactions*, 3(7) :1789–1796, 1972.
- [5] D. Babonneau, A. Naudon, T. Cabioc'h, and O. Lyon. Morphology of encapsulated iron nanoparticles obtained by co-sputtering and implantation : a GISAXS study. *Journal of Applied Crystallography*, 33(3 Part 1) :437–441, Jun 2000.
- [6] Sébastien Balibar and Frédéric Caupin. Nucleation of crystals from their liquid phase. *Comptes Rendus Physique*, 7(9–10) :988 – 999, 2006. Nucleation Nucléation.
- [7] Neinhuis C barthlott W. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 202 :1–8, 1997.
- [8] J. Bauer, Y. Yamamoto, P. Zaumseil, O. Fursenko, K. Schulz, G. Kozlowski, M. A. Schubert, T. Schroeder, and B. Tillack. Nanostructured silicon for ge nanoheteroepitaxy. *Microelectron. Eng.*, 97 :169–172, September 2012.
- [9] I. Berbezier, B. Gallas, and J. Derrien. Elastic strain relaxation in $si_{1-x}ge_x$ layers epitaxially grown on si substrates. *Surface Review and Letters*, 05(01) :133–138, 1998.
- [10] Thierry Biben. Phase-field models for free-boundary problems. *European Journal of Physics*, 26(5) :S47, 2005.
- [11] J. Bico, C. Tordeux, and D. Quéré. Rough wetting. *EPL (Europhysics Letters)*, 55(2) :214, 2001.
- [12] José Bico, Uwe Thiele, and David Quéré. Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 206(1) :41–46, 2002.
- [13] M L Blow, H Kusumaatmaja, and J M Yeomans. Imbibition through an array of triangular posts. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(46) :464125, 2009.
- [14] D. N. Bly and P. J. Rous. Theoretical study of the electromigration wind force for adatom migration at metal surfaces. *Phys. Rev. B*, 53 :13909–13920, May 1996.
- [15] A. B. Bortz, M. H. Kalos, and J. L. Lebowitz. A new algorithm for monte carlo simulation of ising spin system. *Journal of Computational Physics*, 17 :10–18, 1975.

- [16] Harald Brune, Marcella Giovannini, Karsten Bromann, and Klaus Kern. Self-organized growth of nanostructure arrays on strain-relief patterns. *Nature*, 394(6692) :451–453, July 1998.
- [17] Hu D.L. Bush, J.W.M and Prakash M. The integument of water-walking artropods : Form and function. *Advances in Insect Physiology*, 34 :117–192, 2008.
- [18] E Bussmann, F Cheynis, F Leroy, P Müller, and O Pierre-Louis. Dynamics of solid thin-film dewetting in the silicon-on-insulator system. *New Journal of Physics*, 13(4) :043017, 2011.
- [19] Mathilde Callies and David Quere. On water repellency. *Soft Matter*, 1 :55–61, 2005.
- [20] Leonardo C. Campos, Matteo Tonezzer, Andre S. Ferlauto, Vincenzo Grillo, Rogério Magalhães-Paniago, Sergio Oliveira, Luiz O. Ladeira, and Rodrigo G. Lacerda. Vapor solid solid growth mechanism driven by epitaxial match between solid auzn alloy catalyst particles and zno nanowires at low temperatures. *Advanced Materials*, 20(8) :1499–1504, 2008.
- [21] A. B. D. Cassie and S. Baxter. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.*, 40 :546, 1944.
- [22] Gang Chen, H. Lichtenberger, G. Bauer, W. Jantsch, and F. Schäffler. Initial stage of the two-dimensional to three-dimensional transition of a strained sige layer on a pit-patterned si(001) template. *Phys. Rev. B*, 74 :035302, Jul 2006.
- [23] Zhihai Cheng, Miaomiao Luo, Jonathan Wyrick, Dezheng Sun, Daeho Kim, Yeming Zhu, Wenhao Lu, Kwangmoo Kim, T. L. Einstein, and Ludwig Bartels. Power of confinement : Adsorbate dynamics on nanometer-scale exposed facets. *Nano Letters*, 10(9) :3700–3703, 2010.
- [24] F. Cheynis, E. Bussmann, F. Leroy, T. Passanante, and P. Müller. Dewetting dynamics of silicon-on-insulator thin films. *Phys. Rev. B*, 84 :245439, Dec 2011.
- [25] Fabien Cheynis, Frédéric Leroy, and Pierre Müller. Dynamics and instability of solid-state dewetting. *Comptes Rendus Physique*, 14(7) :578 – 589, 2013. Trends and perspectives in solid-state wetting / Mouillage solide-solide : tendances et perspectives.
- [26] C. Colombo, D. Spirkoska, M. Frimmer, G. Abstreiter, and A. Fontcuberta i Morral. Ga-assisted catalyst-free growth mechanism of gaas nanowires by molecular beam epitaxy. *Phys. Rev. B*, 77 :155326, Apr 2008.
- [27] Nicolas Combe, Pablo Jensen, and Alberto Pimpinelli. Changing shapes in the nanoworld. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :110, 2000.
- [28] S. G. Corcoran, G. S. Chakarova, and K. Sieradzki. Stranski-krastanov growth of ag on au(111) electrodes. *Phys. Rev. Lett.*, 71 :1585–1588, Sep 1993.
- [29] G. Costantini, A. Rastelli, C. Manzano, P. Acosta-Diaz, G. Katsaros, R. Songmuang, O.G. Schmidt, H. v. Känel, and K. Kern. Pyramids and domes in the inas/gaas(001) and ge/si(001) systems. *Journal of Crystal Growth*, 278(1–4) :38 – 45, 2005. 13th International Conference on Molecular Beam Epitaxy.
- [30] Laurent Courbin, Etienne Denieul, Emilie Dressaire, Marcus Roper, Armand Ajdari, and Howard A. Stone. Imbibition by polygonal spreading on microdecorated surfaces. *Nature Materials*, 6 :661–664, 2007.
- [31] T. Cubaud and M. Fermigier. Faceted drops on heterogeneous surfaces. *EPL (Europhysics Letters)*, 55(2) :239, 2001.
- [32] A.G. Cullis, D.J. Robbins, A.J. Pidduck, and P.W. Smith. The characteristics of strain-modulated surface undulations formed upon epitaxial $si_{1-x}ge_x$ alloy layers on si. *Journal of Crystal Growth*, 123(3–4) :333 – 343, 1992.

- [33] David T. Danielson, Daniel K. Sparacin, Jurgen Michel, and Lionel C. Kimerling. Surface-energy-driven dewetting theory of silicon-on-insulator agglomeration. *Journal of Applied Physics*, 100(8) :083507, 2006.
- [34] Temkin D.E. *Crystallization Processes*. Consultants Bureau, New York, 1966.
- [35] J. De Coninck, F. Dunlop, and F. Menu. Spreading of a solid-on-solid drop. *Phys. Rev. E*, 47 :1820–1823, Mar 1993.
- [36] M. Dufay and O. Pierre-Louis. Model for transient elongation and drift of islands on vicinal substrates. *Phys. Rev. B*, 81 :041407, Jan 2010.
- [37] M. Dufay and O. Pierre-Louis. Anisotropy and coarsening in the instability of solid dewetting fronts. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :105506, Mar 2011.
- [38] D. J. Eaglesham and M. Cerullo. Dislocation-free stranski-krastanow growth of ge on si(100). *Phys. Rev. Lett.*, 64 :1943–1946, Apr 1990.
- [39] R.F. Egerton, P. Li, and M. Malac. Radiation damage in the {TEM} and {SEM}. *Micron*, 35 :399 – 409, 2004.
- [40] R.F. Egerton, R. McLeod, F. Wang, and M. Malac. Basic questions related to electron-induced sputtering in the {TEM}. *Ultramicroscopy*, 110(8) :991 – 997, 2010.
- [41] Huseyin Burak Eral, Jolet de Ruiter, Rielle de Ruiter, Jung Min Oh, Ciro Semprebon, Martin Brinkmann, and Frieder Mugele. Drops on functional fibers : from barrels to clamshells and back. *Soft Matter*, 7 :5138–5143, 2011.
- [42] H.-J. Ernst, F. Fabre, R. Folkerts, and J. Lapujoulade. Observation of a growth instability during low temperature molecular beam epitaxy. *Phys. Rev. Lett.*, 72 :112–115, Jan 1994.
- [43] J. D. Eshelby. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, an related problems. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 251 :376–396, 1957.
- [44] J. D. Eshelby. The elastic field outside an ellipsoidal inclusion. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 252(1271) :561–569, 1959.
- [45] Rong Fan, Yiyang Wu, Deyu Li, Min Yue, Arun Majumdar, and Peidong Yang. Fabrication of silica nanotube arrays from vertical silicon nanowire templates. *Journal of the American Chemical Society*, 125(18) :5254–5255, 2003.
- [46] K. A. Fichtorn and W. H. Weinberg. Theoretical foundations of dynamical monte carlo simulations. *J. Chem. Phys.*, 95, 1991.
- [47] F.C Frank and J.H van der Merwe. One dimensional dislocations i. *Proc. Roy. Soc. (London)*, 198 :205, 1949.
- [48] F.C Frank and J.H van der Merwe. One dimensional dislocations iii. *Proc. Roy. Soc. (London)*, 200 :125, 1949.
- [49] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, Inc., Orlando, FL, USA, 2nd edition, 2001.
- [50] Philippe Gaillard, Yukio Saito, and Olivier Pierre-Louis. Imbibition of solids in nanopillar arrays. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :195501, May 2011.
- [51] H. Galinski, T. Ryll, P. Elser, J. L. M. Rupp, A. Bieberle-Hütter, and L. J. Gauckler. Agglomeration of pt thin films on dielectric substrates. *Phys. Rev. B*, 82 :235415, Dec 2010.

- [52] A. D. Gamalski, J. Tersoff, R. Sharma, C. Ducati, and S. Hofmann. Metastable crystalline auge catalysts formed during isothermal germanium nanowire growth. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :255702, Jun 2012.
- [53] Jiang L Gao X. Biophysics : water-repellent legs of water striders. *Nature*, 432 :36, 2004.
- [54] B.J. Gibbons, S. Schaepe, and J.P. Pelz. Evidence for diffusion-limited kinetics during electromigration-induced step bunching on si(111). *Surface Science*, 600(12) :2417 – 2424, 2006.
- [55] I. Goldfarb. In-plane and out-of-plane shape transitions of heteroepitaxially self-assembled nanostructures. *Surface Science*, 601(13) :2756 – 2761, 2007. International Conference on NANO-Structures Self-Assembling International Conference on NANO-Structures Self-Assembling.
- [56] Grinfeld. Instability of the separation boundary between a nonhydrostatically stressed elastic body and a melt. *Sov. Phys. Dokl.*, 31 :831–835, 1986.
- [57] H. Kusumaatmaja *et al.* The collapse transition on superhydrophobic surfaces. *Euro Phys Lett*, 81 :36003, 2008.
- [58] C. W. Hagen and P. Kruit. Optimization of focused ion beam performance. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 27(6) :2654–2659, 2009.
- [59] M. F. G. Hedouin and P. J. Rous. Relationship between adatom-induced surface resistivity and the wind force for adatom electromigration : a layer korringa-kohn-rostoker study. *Phys. Rev. B*, 62 :8473–8477, Sep 2000.
- [60] Conyers Herring. Some theorems on the free energies of crystal surfaces. *Phys. Rev.*, 82 :87–93, Apr 1951.
- [61] S. D. Hersee, X. Y. Sun, X. Wang, M. N. Fairchild, J. Liang, and J. Xu. Nano-heteroepitaxial growth of gan on si nanopillar arrays. *Journal of Applied Physics*, 97(12) :-, 2005.
- [62] K. Hiramatsu, S. Itoh, H. Amano, I. Akasaki, N. Kuwano, T. Shiraishi, and K. Oki. Wetting of solid adsorbate islands on nanogroove surfaces. *J. Cryst. Growth*, 115 :628, 1991.
- [63] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, Nov 1964.
- [64] Hao Hu, H. J Gao, and Feng Liu. Theory of directed nucleation of strained islands on patterned substrates. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :216102, Nov 2008.
- [65] Minghui Hu, Suguru Noda, Tatsuya Okubo, Yukio Yamaguchi, and Hiroshi Komiyama. Structural and morphological control of nanosized cu islands on sio2 using a ti underlayer. *Journal of Applied Physics*, 94(5) :3492–3497, 2003.
- [66] R. Hull, J.C. Bean, G.S. Higashi, M.L. Green, L. Peticolas, D. Bahnck, and D. Brasen. Improvement in heteroepitaxial film quality by a novel substrate patterning geometry. *Applied Physics Letters*, 60(12) :1468–1470, Mar 1992.
- [67] M. Ignacio and O. Pierre-Louis. Impalement dynamics and brownian motion of solid islands on nanopillars. *Phys. Rev. B*, 86 :235410, Dec 2012.
- [68] M. Ignacio and O. Pierre-Louis. Controlling the wetting transitions of nanoparticles on nanopatterned substrates using an electron beam. *preprint*, 2014.
- [69] M. Ignacio, Y. Saito, P. Smereka, and O. Pierre-Louis. Wetting of elastic solids on nanopillars. *Phys. Rev. Lett.*, 112 :146102, Apr 2014.
- [70] Pablo Jensen. Growth of nanostructures by cluster deposition : Experiments and simple models. *Rev. Mod. Phys.*, 71 :1695–1735, Oct 1999.

- [71] G. Jin, J. L. Liu, S. G. Thomas, Y. H. Luo, K. L. Wang, and Bich-Yen Nguyen. Controlled arrangement of self-organized ge islands on patterned si (001) substrates. *Applied Physics Letters*, 75(18) :2752–2754, 1999.
- [72] T. I. Kamins and R. Stanley Williams. Lithographic positioning of self-assembled ge islands on si(001). *Applied Physics Letters*, 71(9) :1201–1203, 1997.
- [73] G. Katsaros, J. Tersoff, M. Stoffel, A. Rastelli, P. Acosta-Diaz, G. S. Kar, G. Constantini, O. G. Schmidt, and K. Kern. Positioning of strained islands by interaction with surface nanogrooves. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :096103, Aug 2008.
- [74] Mary E. Keeffe, C.C. Umbach, and Jack M. Blakely. Surface self-diffusion on si from the evolution of periodic atomic step arrays. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 55(10) :965 – 973, 1994.
- [75] R.M. Kemper, M. Weinl, C. Mietze, M. Häberlen, T. Schupp, E. Tschumak, J.K.N. Lindner, K. Lischka, and D.J. As. Growth of cubic gan on nano-patterned 3c–sic/si (001) substrates. *Journal of Crystal Growth*, 323(1) :84 – 87, 2011. Proceedings of the 16th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (ICMBE).
- [76] S. V. Khare, N. C. Bartelt, and T. L. Einstein. Diffusion of monolayer adatom and vacancy clusters : Langevin analysis and monte carlo simulations of their brownian motion. *Phys. Rev. Lett.*, 75 :2148–2151, Sep 1995.
- [77] Takeshi Kitajima, Bing Liu, and Stephen R. Leone. Two-dimensional periodic alignment of self-assembled ge islands on patterned si(001) surfaces. *Applied Physics Letters*, 80(3) :497–499, 2002.
- [78] M. Kotrla. Numerical simulations in the theory of crystal growth. *Computer Physics Communications*, 97(1–2) :82 – 100, 1996. High-Performance Computing in Science.
- [79] Joachim Krug and Harvey T. Dobbs. Current-induced faceting of crystal surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 73 :1947–1950, Oct 1994.
- [80] H. Kusumaatmaja, A. Dupuis, and J.M. Yeomans. Lattice boltzmann simulations of drop dynamics. *Mathematics and Computers in Simulation*, 72(2–6) :160 – 164, 2006. Discrete Simulation of Fluid Dynamics in Complex Systems.
- [81] M.G. Lagally, Y.-W. Mo, R. Kariotis, B.S. Swartzentruber, and M.B. Webb. Microscopic aspects of the initial stages of epitaxial growth : A scanning tunneling microscopy study of si on si(001). In MaxG. Lagally, editor, *Kinetics of Ordering and Growth at Surfaces*, volume 239 of *NATO ASI Series*, pages 145–168. Springer US, 1990.
- [82] L.D. Landau and E.M. Lihshitz. *Theory of Elasticity*, volume 7. Elsevier, 3rd edition, 1986.
- [83] A.V Latyshev, H Minoda, Y Tanishiro, and K Yagi. Electromigration and gold-induced step bunching on the si(111) surface. *Surface Science*, 401(1) :22 – 33, 1998.
- [84] A. Latz, S. Sindermann, L. Brendel, G. Dumpich, F.-J. Meyer zu Heringdorf, and D. E. Wolf. Simulation of electromigration effects on voids in monocrystalline ag films. *Phys. Rev. B*, 85 :035449, Jan 2012.
- [85] Choongyeop Lee and Chang-Jin Kim. Underwater restoration and retention of gases on superhydrophobic surfaces for drag reduction. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :014502, Jan 2011.
- [86] F. K. LeGoues, M. C. Reuter, J. Tersoff, M. Hammar, and R. M. Tromp. Cyclic growth of strain-relaxed islands. *Phys. Rev. Lett.*, 73 :300–303, Jul 1994.

- [87] Qiming Li, Jeffery Figiel, George Wang, Huiwen Xu, and Ganesh Balakrishnan. Gan epitaxy on cu(110) by metal organic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 100(19) :-, 2012.
- [88] Da-Jiang Liu and John D. Weeks. Quantitative theory of current-induced step bunching on si(111). *Phys. Rev. B*, 57 :14891–14900, Jun 1998.
- [89] G. Manukyan, J. M. Oh, D. van den Ende, R. G. H. Lammertink, and F. Mugele. Electrical switching of wetting states on superhydrophobic surfaces : A route towards reversible cassie-to-wenzel transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :014501, Jan 2011.
- [90] A. Martinez-Gil, A. Rota, T. Maroutian, B. Bartenlian, P. Beauvillain, E. Moyen, and M. Hanbücken. Nano-patterned silicon surfaces for the self-organised growth of metallic nanostructures. *Superlattices and Microstructures*, 36(1–3) :235 – 243, 2004. European Materials Research Society 2004, Symposium T. Substrate Nano-structuration : Self-assembling and Nanopatterns.
- [91] K.F. McCarty. Deterministic positioning of three-dimensional structures on a substrate by film growth. *Nano Letters*, 6 :858, 2006.
- [92] M. McLean and E. D. Hondros. A study of grain-boundary grooving at the platinum/alumina interface. *Journal of Materials Science*, 6 :19, 1971.
- [93] Nicholas Metropolis, Arianna W. Rosenbluth, Marshall N. Rosenbluth, Augusta H. Teller, and Edward Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6) :1087–1092, 1953.
- [94] T. Michely and J. Krug. *Islands, Mounds and Atoms*. Spring Series in Surface Sciences, 2004.
- [95] Chaouqi Misbah, Olivier Pierre-Louis, and Yukio Saito. Crystal surfaces in and out of equilibrium : A modern view. *Rev. Mod. Phys.*, 82 :981–1040, Mar 2010.
- [96] W. W. Mullins. Theory of thermal grooving. *Journal of Applied Physics*, 28(3) :333–339, 1957.
- [97] William W. Mullins. Flattening of a nearly plane solid surface due to capillarity. *Journal of Applied Physics*, 30(1) :77–83, 1959.
- [98] William W. Mullins and Gregory S. Rohrer. Nucleation barrier for volume-conserving shape changes of faceted crystals. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(1) :214–16, 2000.
- [99] P. Müller and R. Kern. Equilibrium nano-shape changes induced by epitaxial stress (generalised wulf–kaisew theorem). *Surface Science*, 457(1–2) :229 – 253, 2000.
- [100] P Müller and R Kern. Equilibrium shape changes of nanocrystals induced by strain. *Applied Surface Science*, 162–163(0) :133 – 138, 2000.
- [101] Shuji Nakamura. Gan growth using gan buffer layer. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(10A) :L1705, 1991.
- [102] F. A. Nichols. Theory of grain growth in porous compacts. *Journal of Applied Physics*, 37(13) :4599–4602, Dec 1966.
- [103] F. A. Nichols and W. W. Mullins. Morphological changes of a surface of revolution due to capillarity-induced surface diffusion. *J. Appl. Phys.*, 36 :1826, 1965.
- [104] F. Nita and A. Pimpinelli. When smoothening makes it rough : Unhindered step-edge diffusion and the meandering instability on metal surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :106104, Sep 2005.
- [105] M. Ondrejcek, W. Swiech, M. Rajappan, and C. P. Flynn. Fluctuation spectroscopy of step edges on pt(111) and pd(111). *Phys. Rev. B*, 72 :085422, Aug 2005.

-
- [106] Woei Wu Pai, Anna K. Swan, Zhenyu Zhang, and J. F. Wendelken. Island diffusion and coarsening on metal (100) surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 79 :3210–3213, Oct 1997.
- [107] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, Oct 1996.
- [108] A.J. Pidduck, D.J. Robbins, A.G. Cullis, W.Y. Leong, and A.M. Pitt. Evolution of surface morphology and strain during sige epitaxy. *Thin Solid Films*, 222(1–2) :78 – 84, 1992. Paper presented at the European Materials Research Society 1992 Sring Conference, Symposium A : SiGe Based Technologies, Strasbourg, France, June 2-4, 1992.
- [109] O. Pierre-Louis. Continuum model for low temperature relaxation of crystal steps. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :106104, Aug 2001.
- [110] O. Pierre-Louis, A. Chame, and Y. Saito. Dewetting of ultrathin solid films. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :195501, Nov 2009.
- [111] O. Pierre-Louis, Anna Chame, and Yukio Saito. Dewetting of a solid monolayer. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :136101, Sep 2007.
- [112] O. Pierre-Louis, M. R. D’Orsogna, and T. L. Einstein. Edge diffusion during growth : The kink ehrlich-schwoebel effect and resulting instabilities. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :3661–3664, May 1999.
- [113] O. Pierre-Louis and Y. Saito. Wetting of solid islands on parallel nano-grooves. *EPL (Europhysics Letters)*, 86(4) :46004, 2009.
- [114] Alberto Pimpinelli and Jacques Vilain. *Physics of Crystal Growth*. Cambridge University Press, 1998.
- [115] Mathis Plapp. Three-dimensional phase-field simulations of directional solidification. *Journal of Crystal Growth*, 303(1) :49 – 57, 2007. Proceedings of the Fifth Workshop on Modeling in Crystal Growth IWMCG-5.
- [116] Mathis Plapp. Phase -field simulations of crystal growth. *AIP Conference Proceedings*, 1270(1) :247–254, 2010.
- [117] Noëlle Pottier. *Physique statistique hors équilibre - Processus irréversibles linéaires*. EDP Sciences, 2007.
- [118] D. Quéré. Wetting and roughness. *Annual Review of Materials Research*, 38 :71–99, 2008.
- [119] M. Reyssat, J. M. Yeomans, and D. Quéré. Impalement of fakir drops. *EPL (Europhysics Letters)*, 81(2) :26006, 2008.
- [120] F. M. Ross, J. Tersoff, and R. M. Tromp. Coarsening of self-assembled ge quantum dots on si(001). *Phys. Rev. Lett.*, 80 :984–987, Feb 1998.
- [121] F. M. Ross, R. M. Tromp, and M. C. Reuter. Transition states between pyramids and domes during ge/si island growth. *Science*, 286(5446) :1931–1934, 1999.
- [122] P. J. Rous. Electromigration wind force at stepped al surfaces. *Phys. Rev. B*, 59 :7719–7723, Mar 1999.
- [123] M. Rusanen, I. T. Koponen, J. Heinonen, and T. Ala-Nissila. Instability and wavelength selection during step flow growth of metal surfaces vicinal to fcc(001). *Phys. Rev. Lett.*, 86 :5317–5320, Jun 2001.
- [124] Marko Rusanen, Philipp Kuhn, and Joachim Krug. Kinetic monte carlo simulations of oscillatory shape evolution for electromigration-driven islands. *Phys. Rev. B*, 74 :245423, Dec 2006.
- [125] Yukio Saito. *Statistical Physics of Crystal Growth*. World Scientific, 1996.

- [126] Yukio Saito. Elastic lattice green's function in three dimensions. *Journal of the Physical Society of Japan*, 73 :1816–1826, July 2004.
- [127] Yukio Saito, Maxime Ignacio, and Olivier Pierre-Louis. Solid-state wetting on nanopatterned substrates. *Comptes Rendus Physique*, 14(7) :619 – 628, 2013. Trends and perspectives in solid-state wetting / Mouillage solide-solide : tendances et perspectives.
- [128] T. P. Schulze and P. Smereka. Simulation of three-dimensional strained heteroepitaxial growth using kinetic monte carlo. *Commun. Comput. Phys.*, 10, Nov 2011.
- [129] T. P. Schulze and P. Smereka. Kinetic monte carlo simulation of heteroepitaxial growth : Wetting layers, quantum dots, capping, and nanorings. *Phys. Rev. B*, 86 :235313, Dec 2012.
- [130] R. Seemann *et al.* Wetting morphologies at microstructured surfaces. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 102 :1848, 2005.
- [131] Agnese Seminara, Boaz Pokroy, Sung H. Kang, Michael P. Brenner, and Joanna Aizenberg. Mechanism of nanostructure movement under an electron beam and its application in patterning. *Phys. Rev. B*, 83 :235438, Jun 2011.
- [132] Ciro Semperebon, Pontus Forsberg, Craig Priest, and Martin Brinkmann. Pinning and wicking in regular pillar arrays. *Soft Matter*, 10 :5739–5748, 2014.
- [133] Vitaliy A. Shchukin and Dieter Bimberg. Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces. *Rev. Mod. Phys.*, 71 :1125, 1999.
- [134] Satoshi Shibuichi, Tomohiro Onda, Naoki Satoh, and Kaoru Tsujii. Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(50) :19512–19517, 1996.
- [135] Yunsic Shim and Jacques G. Amar. Shape transitions in strained cu islands on ni(100) : Kinetics versus energetics. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :076102, Feb 2012.
- [136] Susumu Shiraki, Hideki Fujisawa, Masashi Nantoh, and Maki Kawai. The growth of fe, ni and co on vicinal au(111) surfaces. *Applied Surface Science*, 237(1–4) :284 – 290, 2004. Proceedings of the Seventh International Symposium on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures.
- [137] Andreas Solga, Zdenek Cerman, Boris F Striffler, Manuel Spaeth, and Wilhelm Barthlott. The dream of staying clean : Lotus and biomimetic surfaces. *Bioinspiration & Biomimetics*, 2(4) :S126, 2007.
- [138] Richard S. Sorbello. Recoil-enhanced atomic migration. *Phys. Rev. Lett.*, 63 :1815–1818, Oct 1989.
- [139] Stoyan Stoyanov. Electromigration induced step bunching on si surfaces – how does it depend on the temperature and heating current direction? *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(Part 1, No. 1) :1–6, 1991.
- [140] Ivan N. Stranski and Lubomir Krastanov. *Abhandlungen der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse Iib*, 146 :797–810, 1938.
- [141] Robert H. Swendsen. Monte carlo studies of the interface roughening transition. *Phys. Rev. B*, 15 :5421–5431, Jun 1977.
- [142] P.D. Szkutnik, A. Sgarlata, N. Motta, E. Placidi, I. Berbezier, and A. Balzarotti. Influence of patterning on the nucleation of ge islands on si and sio2 surfaces. *Surface Science*, 601(13) :2778 – 2782, 2007. International Conference on NANO-Structures Self-Assembling International Conference on NANO-Structures Self-Assembling.
- [143] Koichi Takano, Yukio Saito, and Olivier Pierre-Louis. Collapse of an adsorbate island on substrate pillars. *Phys. Rev. B*, 82 :075410, Aug 2010.

- [144] J. Tersoff and R. M. Tromp. Shape transition in growth of strained islands : Spontaneous formation of quantum wires. *Phys. Rev. Lett.*, 70 :2782–2785, May 1993.
- [145] J. et al Tersoff. Shape oscillations in growth of small crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 70 :2782–2785, May 1993.
- [146] André Thomy, Xavier Duval, and Jean Regnier. Two-dimensional phase transitions as displayed by adsorption isotherms on graphite and other lamellar solids. *Surface Science Reports*, 1(1) :1 – 38, 1981.
- [147] K. Thürmer, E. D. Williams, and J. E. Reutt-Robey. Dewetting dynamics of ultrathin silver films on si(111). *Phys. Rev. B*, 68 :155423, Oct 2003.
- [148] Konrad Thürmer and Norman C. Bartelt. Growth of multilayer ice films and the formation of cubic ice imaged with stm. *Phys. Rev. B*, 77 :195425, May 2008.
- [149] Konrad Thürmer and Norman C. Bartelt. Nucleation-limited dewetting of ice films on pt(111). *Phys. Rev. Lett.*, 100 :186101, May 2008.
- [150] Vivek Tomar, M. Rauf Gungor, and Dimitrios Maroudas. Electromechanically driven chaotic dynamics of voids in metallic thin films. *Phys. Rev. B*, 81 :054111, Feb 2010.
- [151] R. M. Tromp, F. M. Ross, and M. C. Reuter. Instability-driven sige island growth. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :4641–4644, May 2000.
- [152] H. Uemura, Y. Saito, and M. Uwaha. Equilibrium morphology in two-dimensional heteroepitaxy on an elastic substrate. *Journal of the Physical Society of Japan*, 72 :2856–2865, Nov 2003.
- [153] N.G. Van Kampen. *Stochastic processes in Physics and Chemistry*. Elsevier, 2007.
- [154] J A Venables, G D T Spiller, and M Hanbucken. Nucleation and growth of thin films. *Reports on Progress in Physics*, 47(4) :399, 1984.
- [155] Himanshu Verma, Devajyoti Mukherjee, Sarath Witanachchi, Pritish Mukherjee, and Matthias Batzill. Comparative study of zno thin film and nanopillar growth on ysz(111) and sapphire (001) substrates by pulsed laser deposition. *Journal of Crystal Growth*, 312(12–13) :2012 – 2018, 2010.
- [156] M. Volmer and A. Weber. Keimbildung in übersättigten gebilden. *Z. Phys. Chem.*, 119 :277, 1926.
- [157] R. S. Wagner and W. C. Ellis. Vapor liquid solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, 4(5) :89–90, 1964.
- [158] Barthlott Wagner T, Neinhuis C. Wettability and contaminability of insect wings as a function of their surface sculpture. *Acta Zool*, 77 :213, 1996.
- [159] C.-Y. Wen, M. C. Reuter, J. Tersoff, E. A. Stach, and F. M. Ross. Structure, growth kinetics, and ledge flow during vapor solid solid growth of copper-catalyzed silicon nanowires. *Nano Letters*, 10(2) :514–519, 2010. PMID : 20041666.
- [160] Gershon Wolansky and Abraham Marmur. Apparent contact angles on rough surfaces : the wenzel equation revisited. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 156(1–3) :381 – 388, 1999.
- [161] Bin Yang, Feng Liu, and M. G. Lagally. Local strain-mediated chemical potential control of quantum dot self-organization in heteroepitaxy. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :025502, Jan 2004.
- [162] W.-C. Yang, H. Ade, and R. J. Nemanich. Shape stability of tisi2 islands on si (111). *Journal of Applied Physics*, 95(3) :1572–1576, 2004.
- [163] Stephan Senz Yewu Wang, Volker Schmidt and Ulrich Gosele. Epitaxial growth of silicon nanowires using an aluminium catalyst. *nature nanotechnology*, 1 :186–189, 2006.

- [164] Thomas Young. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95 :pp. 65–87, 1805.
- [165] Z.H. Yuan, H. Huang, and S.S. Fan. Regular alumina nanopillar arrays. *Advanced Materials*, 14(4) :303–306, 2002.
- [166] K. Y. Zang, Y. D. Wang, S. J. Chua, L. S. Wang, and S. Tripathy. Nanoheteroepitaxial lateral overgrowth of gan on nanoporous si(111). *Appl. Phys. Lett.*, 88(14), 2006.
- [167] Zhenyang Zhong, A. Halilovic, M. Mühlberger, F. Schäffler, and G. Bauer. Ge island formation on stripe-patterned si(001) substrates. *Applied Physics Letters*, 82(3) :445–447, 2003.
- [168] D. Zubia, S. Zhang, R. Bommena, X. Sun, S.R.J. Brueck, and S.D. Hersee. Initial nanoheteroepitaxial growth of gaas on si(100) by omvpe. *Journal of Electronic Materials*, 30 :812–816, 2001.

Etude Théorique du Mouillage de Nano-Cristaux Solides sur des Substrats Nano-Patternés

A l'échelle nanométrique, les solides peuvent changer de forme par diffusion de surface, et présentent alors des propriétés de mouillage qui s'apparentent à celles des liquides. Dans cette thèse, nous nous sommes plus particulièrement intéressés au comportement de mouillage des nano-solides sur des substrats nanopatternés, comportant par exemple des piliers ou des tranchées. Sur ces substrats, les nanoparticules (ou îlots) solides peuvent être multi-stables : c'est-à-dire qu'ils peuvent présenter plus d'un état localement stable. Comme les liquides, les solides ont été observés par exemple dans des états dits de Wenzel (pénétrant dans la structure du substrat) ou de Cassie-Baxter (ne pénétrant pas). Grâce à une combinaison de simulations Monte Carlo Cinétiques et de modèles analytiques, nous avons étudié la stabilité de ces états et leur dynamique de transition. Plus particulièrement, avons mis en évidence le rôle de la diffusion de surface et de la nucléation bidimensionnelle sur la dynamique de transition. Nous avons aussi montré que les contraintes élastiques augmentent la stabilité des états de Cassie-Baxter, et mènent à de nouveaux états, avec des morphologies asymétriques ou partiellement empalées dans les nanostructures. Finalement, nous avons proposé de contrôler les transitions de mouillage à l'aide de l'électromigration induite par un faisceau d'électrons. Nos résultats ouvrent la voie vers une nouvelle direction pour les investigations expérimentales.

Mots clefs : Mouillage solide, cristaux, substrats patternés, Monte Carlo cinétique, élasticité, électromigration

Theoretical Study of Solids Nano-crystals wetting on Nano-patterned Substrates

At the nanometer scale, solids can change shape thanks to surface diffusion and therefore display wetting properties that can be likened to those of liquids. This doctoral thesis intends to study particularly the wetting behaviour of nano-solids located on nanopatterned substrates, containing for instance pillars or trenches. Upon these substrates, solid nanoparticles (or islands) can be multi-stable – that is to say they can display more than one locally-stable state. Just like liquids, solids have been observed for example in the context of the so-called Wenzel state (penetrating the very structure of the substrate) and Cassie-Baxter state (no penetration). By combining Kinetic Monte Carlo simulations with analytical models, we conducted a study on the stability of these states along with their dynamics of transition. In particular, we highlighted the specific roles that surface diffusion and bidimensional nucleation play in regards to the dynamics of transition. We also demonstrated that elastic constraints increase the stability of Cassie-Baxter states and lead to new states, with either asymmetric morphologies or morphologies that are partially impaled into the nanostructures. Last but not least, we proposed to control wetting transitions using the electromigration brought on by an electron beam. Our results pave the way for a new direction in the field of experimental investigations.

Keywords : Solid wetting, crystals, patterned substrates, Kinetic Monte carlo, elasticity, electromigration