

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : Généralités sur les couches minces	4
I.1. Introduction	5
I.2. Technique de déposition des couches minces	5
I.2.1. Procédé physique	6
I.2.2. Procédé chimique	10
I.3. Caractérisation des couches minces.....	13
I.3.1. Spectroscopie d'électrons Auger	13
I.3.2. Diffraction d'électrons lents ou LEED.....	14
I.3.3. Diffraction d'électrons de hautes énergies ou RHEED	15
I.3.4. Rutherford BackScattering (RBS)	15
I.4. Notion sur la cristallographie	16
I.4.1. Terminologies et définitions.....	16
I.4.2. Les types de réseaux fondamentaux :	18
I.4.3. Structure atomique des surfaces	21
I.4.4. Mode de croissance cristalline	22
I.4.5. Mécanisme de croissance cristalline.....	24
I.4.6. Paramètres cristallins du système à étudier	25
Chapitre II : Méthode de simulation numérique par la Dynamique Moléculaire.....	26
II.1. Introduction	27
II.2. Méthode.....	27
II.2.1. Exploration de l'espace des phases	27
II.2.2. Ensembles statistiques : contraintes imposées par le milieu extérieur.....	28
II.2.3. Équations du mouvement	29
II.2.4. Résolution des équations du mouvement : les algorithmes	29
II.2.5. Conditions périodiques aux bords: simulation de milieux continus	32
II.3. Le potentiel interatomique Embedded Atom Method (EAM)	34
II.3.1. Introduction.....	34
II.3.2. Méthode analytique du potentiel EAM.....	34
II.3.3. Allure du potentiel EAM.....	37

Chapitre III : Etude du système par la Dynamique Moléculaire	40
III.1. Introduction.....	41
III.2. Système Pt-Pt	41
III.2.1. Croissance : courbe de remplissage.....	41
III.2.2. Structure.....	44
III.3. Système Pt-Cu	46
III.3.1. Croissance.....	46
III.3.2. Structure.....	47
III.4. Comparaison des résultats dans chaque système.....	49
Conclusion générale.....	51

LISTE DES ABREVIATIONS

AES	Auger Electron Spectroscopy
CFC	Cubique à Faces Centrées
CVD	Chemical Vapor Deposition
EAM	Embedded Atom Method
EJM	Epitaxie par Jet Moléculaire
HCP	Hexagonale Compact
LEED	Low Energy Electrons Diffraction
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition
MC	Monocouches
MOCVD	Metalorganic Chemical Vapor Deposition
PACVD	Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition
RBS	Rutherford Backscattering
RHEED	Reflexion High Energy Electrons Diffraction

LISTE DES TABLEAUX

<u>Numéro</u>	<u>Noms</u>
1	Les 7 systèmes cristallins
2	Les 14 réseaux de Bravais
3	Caractéristiques de chaque atome
4	Paramètres pour le potentiel EAM
5	Distances intercouches, distances interatomiques pour le système Pt-Pt
6	Distances intercouches, distances interatomiques pour le système Pt-Cu
7	Taux de remplissage des couches des deux systèmes
8	Distances intercouches et interatomiques pour les deux systèmes

LISTE DES FIGURES

<u>Numéro</u>	<u>Noms</u>
1	Schéma du principe de la pulvérisation cathodique
2	Schéma conventionnel d'une évaporation sous-vide
3	Dispositif d'une épitaxie par jet moléculaire
4	Schéma du principe d'ablation laser
5	Schéma typique du principe du CVD
6	Schéma représentant le principe de la centrifugation et du trempage
7	Résumé de la technique d'élaboration des couches minces
8	Schéma du principe de l'émission d'électrons Auger
9	Principe du LEED
10	Principe du RHEED
11	Principe du RBS
12	Schéma d'une maille cristalline
13	Réseau cristallin, motif et structure cristalline
14	illustration du phénomène de relaxation
15	illustration du phénomène de reconstruction
16	Condition d'adhérence
17	Mode de croissance
18	Illustration des conditions aux bords périodiques en simulations numériques de la matière condensée
19	Illustration des conditions aux bords périodiques en prenant compte les plus proches voisins
20	Potentiel d'interaction de paire en fonction de la distance entre deux atomes de Platine
21	Potentiel d'interaction de paire en fonction de la distance entre deux atomes de Cuivre
22	Potentiel d'interaction de paire en fonction de la distance entre des atomes de Platine et de Cuivre
23	Taux de couverture des cinq premières couches d'adatomes en fonction du nombre de monocouches déposées du système Pt-Pt

- 24 Croissance des couches de Platine sur le Platine en 3D
- 25 Vue de dessus des trois premières couches de Platine
- 26 Taux de couverture des cinq premières couches d'adatoms en fonction du nombre de monocouches déposées du système Pt-Cu
- 27 Croissance des couches de Platine sur le Cuivre en 3D
- 28 Vue de dessus des trois premières couches

NOMENCLATURES

a, b, c	Paramètres de la maille élémentaire
hkl	Indice de Miller
α, β, γ	Angles de la maille élémentaire
d_i	Paramètre de maille suivant une direction normale à la surface cristalline
γ_e	Energie de surface du matériau déposé
γ_s	Energie de surface du substrat
γ_i	Energie d'interface entre le substrat et le dépôt
ΔE	Variation des énergies de surface et d'interface
Γ	Espace des phases
Z	Fonction de partition
k_B	Constante de Boltzmann
m_i	Masse de l'atome i
v_i	Vitesse de l'atome i
Φ	Energie d'interaction de paire
ρ	Densité électronique

INTRODUCTION GENERALE

Compte tenu de son importance dans le milieu scientifique et industriel, les structures des films miniaturisées ont fait l'objet d'un grand nombre d'études à travers ces dernières décennies. Les couches minces présentent, en ce sens, un intérêt particulier dans la résolution des problèmes de l'occupation de l'espace où elles favorisent une grande économie de matière et d'encombrement à une souplesse d'emploi.

Les fruits de plusieurs années de recherche ayant servi le développement du niveau technologique composent notre environnement actuel. Au sein de cette multitude de réalisations techniques avancées, les couches minces occupent une place de choix. Elles remplissent en effet des fonctions essentielles dans des éléments aussi variés que les microprocesseurs, les prothèses médicales, les verres optiques, les écrans de télévision, les diodes laser...

De nombreux chercheurs traitent de l'élaboration de couches minces par différents procédés de dépôt en vue de fonctionnaliser la surface des matériaux et de procurer ses propriétés superficielles particulières. En effet, les recherches sur ces films ne cessent de se développer, que ce soit expérimentalement ou soit théoriquement. L'étude expérimentale concerne la fabrication et la caractérisation des couches minces en vue de déterminer ses caractéristiques et ses propriétés; tandis que l'étude théorique consiste à faire des simulations. La Dynamique Moléculaire et la méthode de Monte Carlo sont les deux grandes catégories de la simulation à l'échelle atomique dite classique.

Dans ce présent travail, nous allons nous intéresser à l'analyse surfacique du platine. Il est à noter que ce métal prend une place importante dans le domaine de la bijouterie, dans les équipements de laboratoire, en médecine dentaire et surtout dans l'industrie automobile en tant que catalyseur (échappement de voiture). Pourtant, le coût du Platine s'élève à 27869€ le kilogramme, équivalent à une centaine de millions d'Ariary. C'est de ce fait que l'idée d'un alliage avec un tout autre métal fait son apparition : l'alliage du Platine avec le Cuivre. Le choix du cuivre repose sur ses propriétés aptes aux divers alliages métalliques en plus de son faible coût au niveau du marché (4.22€/kg).

Notre mémoire se basera sur l'étude de la structure et la croissance des couches de Platine une fois déposées sur des substrats. Cela nous mène à présenter le travail en trois parties.

La première partie expose les généralités sur les couches minces. En premier lieu, les procédés de dépôts et de caractérisations des couches minces sont détaillés, et en second lieu, des notions en cristallographie.

La seconde partie repose sur la description de la méthode numérique utilisée à la simulation qui est le cœur de ce mémoire, la Dynamique Moléculaire. Dans cette partie, les étapes à suivre pendant la simulation sont bien définies.

La troisième partie regroupe les résultats obtenus au cours de la simulation et est consacrée à l'étude de la couche de Platine déposée sur deux substrats différents : d'abord, l'étude de la croissance et la structure de chacun des systèmes, puis la comparaison des résultats obtenus avant d'aboutir à la conclusion.

Chapitre I :
Généralités sur les couches
minces

I.1. Introduction

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, l'épaisseur, est faible de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètre, correspondant à la distance entre deux surfaces limites. Lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, qu'une couche mince est toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche. [1]

Dans ce chapitre, nous donnerons une description des diverses méthodes de dépôt et caractérisations des couches minces qui sera suivie par quelques notions cristallographiques.

I.2. Techniques de dépôt des couches minces

Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses. Citons, ci-dessous, les techniques les plus connues :

- La pulvérisation cathodique.
- L'évaporation sous vide.
- Ablation laser.
- Le dépôt chimique en phase vapeur.
- Sol gel.
- Epitaxie par jet moléculaire.

I.2.1. Procédé physique

I.2.1.1. Pulvérisation cathodique

Le mécanisme physique à la base de cette technique de dépôt est la pulvérisation des atomes de la cible (le matériau à déposer), suite au bombardement ionique de cette dernière par des ions Ar^+ , créés et accélérés à partir d'un plasma. On crée ce dernier par la présence d'un gaz d'argon à pression réduite entre deux électrodes (cathode et anode) portées à une haute tension de quelques kilovolts.

Le processus est comme suit :

- Les électrons libres dans le gaz sont accélérés par la haute tension et viennent frapper les atomes d'Argon.
- Il y a ionisation du gaz avec formation d'ions Ar^+
- Ces ions Ar^+ sont ensuite accélérés vers la cible
- Sous l'effet de ce bombardement ionique par des ions lourds Ar^+ , des atomes de la cible sont éjectés par collisions et traversent ensuite le plasma (gaz ionisé) pour se déposer sur le substrat. [1][2]

La figure suivante représente le dispositif utilisé :

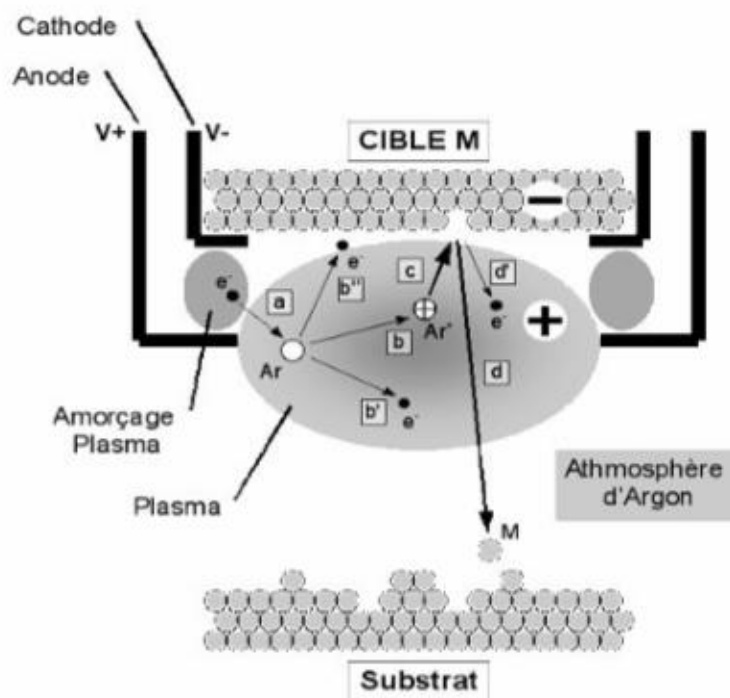


Figure 1 : Schéma du principe de la pulvérisation cathodique. [1]

La technique de pulvérisation cathodique est l'une des méthodes les plus utilisées pour des dépôts de couches minces. Cette méthode présente beaucoup d'avantages, mais elle est délicate à mettre en œuvre dans le cas des films minces d'alliages car il est très difficile de contrôler la composition chimique. [2]

I.2.1.2. Evaporation sous vide

Contrairement à la pulvérisation cathodique qui est basée sur un principe mécanique de bombardement ionique, l'évaporation sous vide est basée sur un principe thermique. Ainsi l'échauffement permet à la matière d'atteindre son point de fusion puis, dans un second temps son point de vaporisation.

Cette technique repose sur deux processus élémentaires : l'évaporation d'une source chauffée et la condensation à l'état solide de la matière évaporée sur le substrat. Cela ressemble quelque peu au procédé qui voit l'eau liquide apparaître sur le couvercle d'une casserole d'eau bouillante : l'eau liquide est évaporée et se condense sur le couvercle qui est l'équivalent de la cible du dépôt.

Le matériel à déposer est placé dans un creuset qui est chauffé radialement par un filament électrique comme l'indique le schéma suivant :

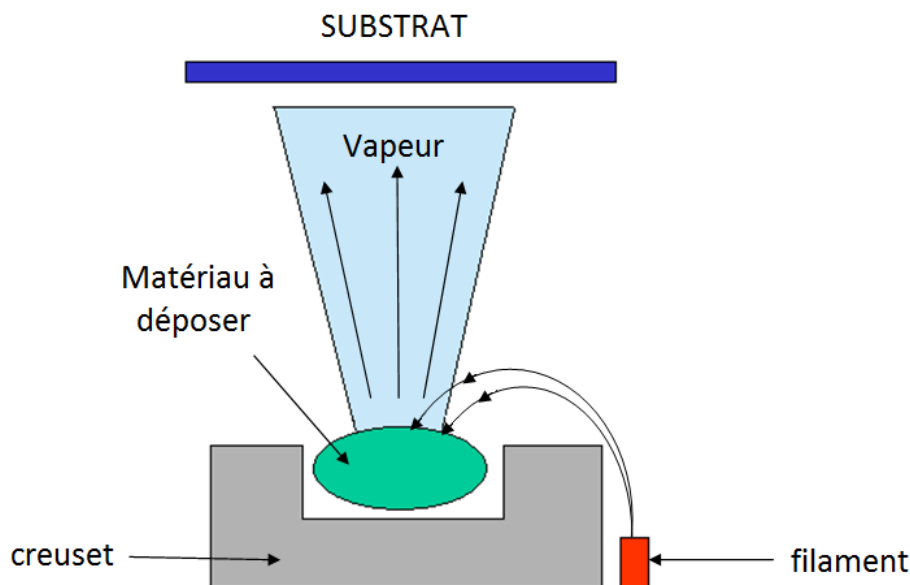


Figure 2 : Schéma conventionnel d'une évaporation sous-vide. [3]

L'évaporation a lieu sous vide, c'est-à-dire dans un environnement gazeux, contenant extrêmement peu de particules pour qu'il n'y ait pas de collision entre ces dernières et celles du matériau durant sa propagation. [3]

Cette technologie permet de maîtriser de façon très précise les épaisseurs des couches déposées (quelques nanomètres). Mais l'inconvénient de cette technique est que dans un milieu vide poussé, la plupart des produits passant directement de l'état solide à l'état gazeux et les gaz générés au contact du creuset ont tendance à éjecter le produit hors du creuset.

I.2.1.3. Epitaxie par jet moléculaire (EJM):

C'est un procédé dans lequel un ou des jets thermiques d'atomes ou de molécules réagissent sur la surface propre d'un substrat monocristallin, maintenu à haute température et sous ultravide, pour former un film épitaxial. Avant le début de la manipulation, un vide très poussé (10^{-10} à 10^{-11} Torr) est créé de façon à ce que le flux moléculaire ne soit pas perturbé.

Le principe consiste à chauffer puis placer le substrat dans la chambre d'épitaxie et ensuite évaporer les éléments à déposer par effet joule.

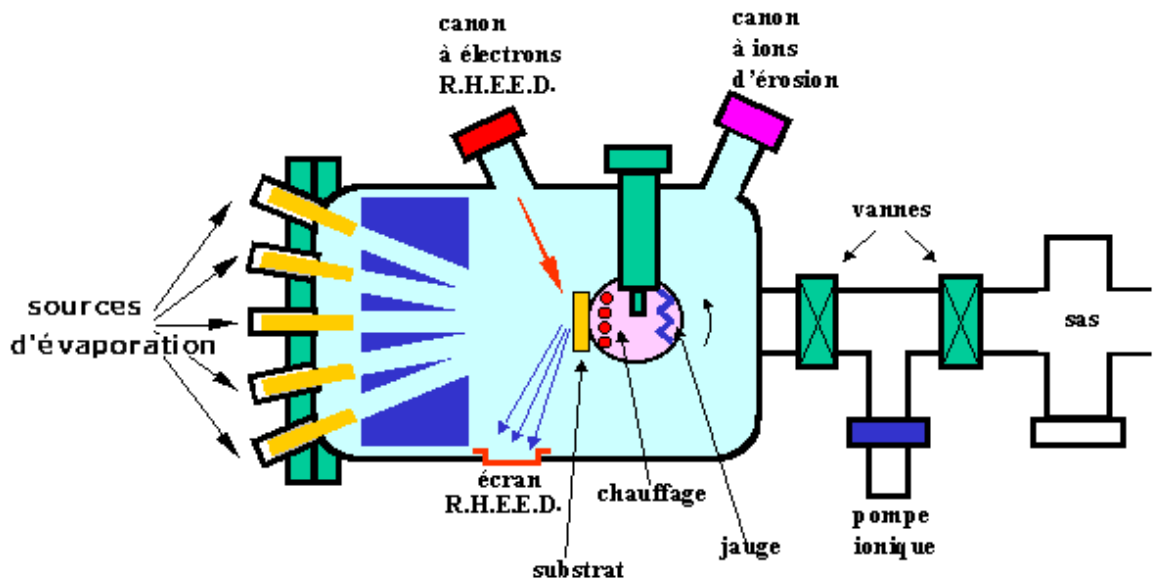


Figure 3 : Dispositif d'une épitaxie par jet moléculaire

Par le contrôle des cellules d'évaporation, un jet de molécules est créé en direction du substrat : Reflexion High Energy Electron Diffraction (RHEED) (cf paragraphe I.3.3).

Ce processus est accompagné d'une caractérisation. On obtient ainsi une très grande précision de croissance, des jonctions très abruptes, mais cette opération est très lente et ne

concerne qu'un seul substrat à la fois. La vitesse de croissance est de l'ordre de 1nm par minute.

I.2.1.4. Ablation laser :

C'est une technique plus récente qui consiste à focaliser un faisceau laser pulsé sur une cible constituée du matériau à déposer. L'interaction cible-faisceau entraîne l'arrachage de la matière constituant la cible qui peut ainsi venir se déposer sur un substrat placé en vis-à-vis de la tâche laser. [4]

Le principe est comme suit :

- D'abord, le faisceau laser interagit avec la cible et la surface de la cible est chauffée localement et portée en fusion.
- Puis, le laser interagit avec la matière à évaporer pour former un gaz partiellement ionisé.
- Enfin, le gaz se propage à la surface de la cible. Les éléments du plasma partiel arrivent sur le substrat avec une énergie de 1eV à quelques centaines d'eV. [1][5][6]

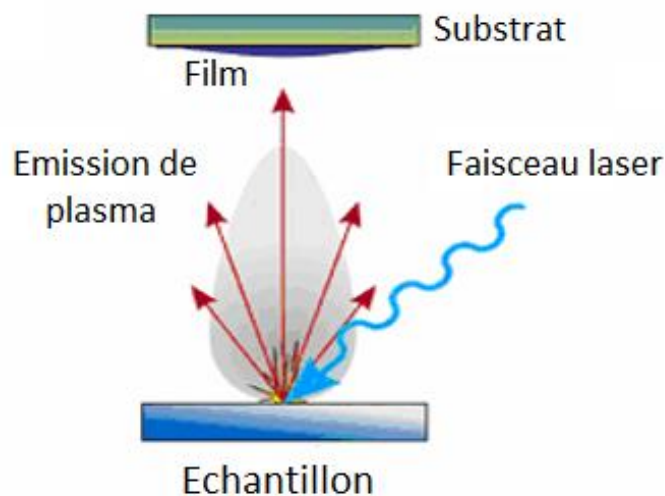


Figure 4 : Schéma du principe d'ablation laser [3]

Les avantages liés à cette technique sont liés à la versatilité d'emploi du faisceau laser, autorisant un contrôle très précis des conditions d'utilisation. En revanche, cette technique présente l'inconvénient d'être très directive, ce qui limite les dimensions des dépôts et la vitesse de dépôt. [7]

II.2.2. Procédé chimique

II.2.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur ou Chemical Vapor Deposition (CVD) est une méthode dans laquelle les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Voici comment se déroule le principe :

- placer le substrat dans une enceinte chauffée à une haute température (800 à 2000K)
- introduire dans cette enceinte un gaz porteur dans lequel sont dilués les composés du matériau à déposer. Ce phénomène déclenche une réaction chimique pour déposer les éléments du matériau sur le substrat
- récupérer les gaz qui sortent de l'enceinte par un système de pompage.

Voici l'explication de ce déroulement sous forme d'image :

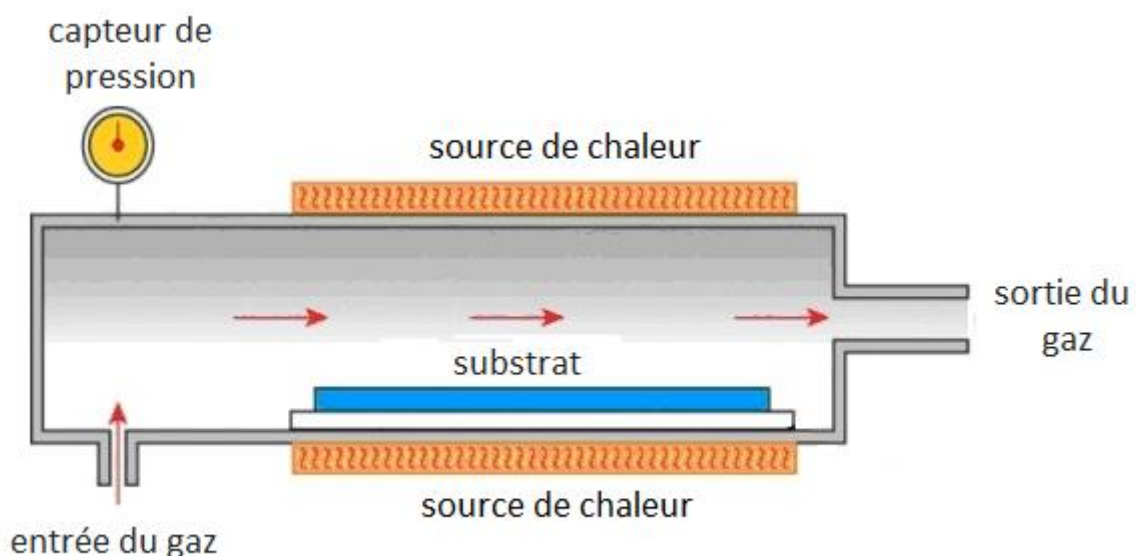


Figure 5 : Schéma typique du principe du CVD [3]

Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) ou dépôt par décomposition de composés organométalliques qui permet de régulariser considérablement la température du résidu obtenu.
- Low Pressure Chemical Vapor Deposition (LPCVD) ou dépôt à basse pression.

- Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD) dans lequel l'assistance d'un plasma permet d'augmenter la qualité et la vitesse de déposition. [1][8]

Les principaux avantages de cette technique sont la possibilité de modification de surface, ce qui permet un recouvrement uniforme de formes creuses et l'obtention d'une grande vitesse de dépôt: qui peut atteindre 1000 à 10 000 angströms par minute. Mais ses inconvénients ne sont pas à exclure : la toxicité et/ou l'instabilité à l'air des précurseurs qui mène à des difficultés de manipulation. Il en est de même pour les produits de réaction qui peuvent attaquer le substrat, provoquant la porosité, la mauvaise adhérence et la contamination du dépôt. [8]

II.2.2.2. Procédé sol-gel

L'appellation sol-gel est l'abréviation des termes « solution-gélification ». Donc le procédé sol-gel est simplement un changement d'un état liquide à un état gel. Les composants à déposer sont dispersés dans un liquide et sera transmis sur le substrat grâce aux deux méthodes bien définies : l'enduction par centrifugation et par trempage.

Pour l'enduction centrifuge, le substrat est posé sur un plateau tournant à vitesse constante. Le matériau sous forme solvant sera étalé sur ce substrat de façon uniforme par force centrifuge. Cette opération se déroule dans l'enceinte d'une machine appelée « spin coater ».

Pour l'enduction par trempage (dip coating), le substrat est immergé dans le solvant. Le travail dans les deux cas se fait à température ambiante.

Ces deux méthodes sont représentées dans la figure suivante :

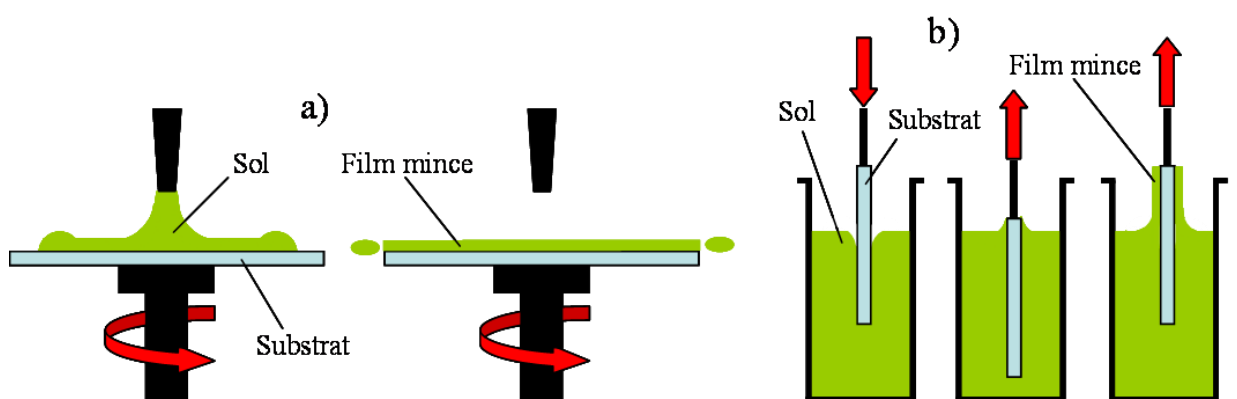


Figure 6 : Schéma représentant le principe a) de la centrifugation et b) du trempage pour la préparation de film mince. [9]

Notons que la solution se solidifie par gélification et le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé **temps de gel** (ou point de gel).

De cette technique, en ajustant la composition de la solution, les dépôts multi-composants en une seule opération sont réalisables. Par contre, la faible épaisseur de la couche obtenue constitue le principal inconvénient de cette méthode (quelques dizaines ou centaines de nanomètres). Des répétitions sont obligatoires pour atteindre des épaisseurs plus larges. De plus, elle est très lente puisque la gélification prend beaucoup de temps.

Dans la technique d'élaboration des couches, les méthodes physiques sont en général utilisées dans la recherche, alors que les méthodes chimiques sont utilisées dans l'industrie, car ces méthodes permettant d'obtenir de films de meilleure qualité et avec une vitesse de dépôt plus grande. Cependant, il n'existe pas une méthode standard de dépôt de couche mince qui peut être utilisée dans différentes situations. La préparation de substrat est souvent une étape très importante pour les dépôts de couche mince afin d'obtenir une bonne adhésion. [10]

En résumé, le schéma suivant nous montre les méthodes pour l'élaboration des couches minces :

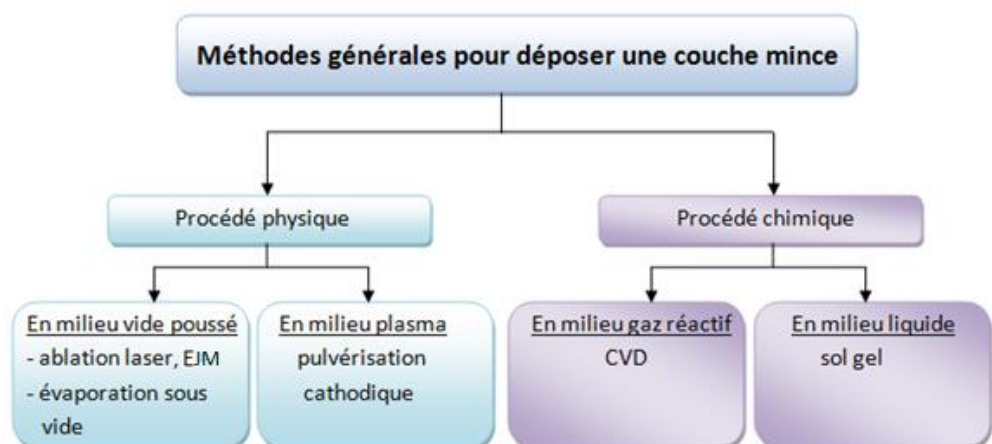


Figure 7 : Résumé de la technique d'élaboration des couches minces. [10]

I.3. Caractérisations des couches minces

I.3.1. Spectroscopie d'électrons Auger

La spectroscopie d'électrons Auger (AES) est une technique d'analyse élémentaire de la surface d'un échantillon (profondeur allant jusqu'à 3 nm). Son principe consiste à irradier l'échantillon à analyser par un faisceau d'électrons. Lorsqu'un atome en surface d'un échantillon est excité par des rayons X ou des électrons de forte énergie, un électron est émis depuis une couche électronique interne, laissant un état vacant. Le système ainsi excité peut se désexciter en comblant la lacune électronique par un électron des couches externes. L'énergie disponible associée à cette transition peut :

- conduire à l'émission d'un photon X : c'est la **fluorescence X** ;
- être absorbée par un électron des couches externes, qui sera à son tour éjecté de l'atome (émission d'un **électron Auger**). [11]

En effet, l'analyse en énergie des électrons émis permet de déterminer la nature des atomes présents à la surface d'un échantillon.

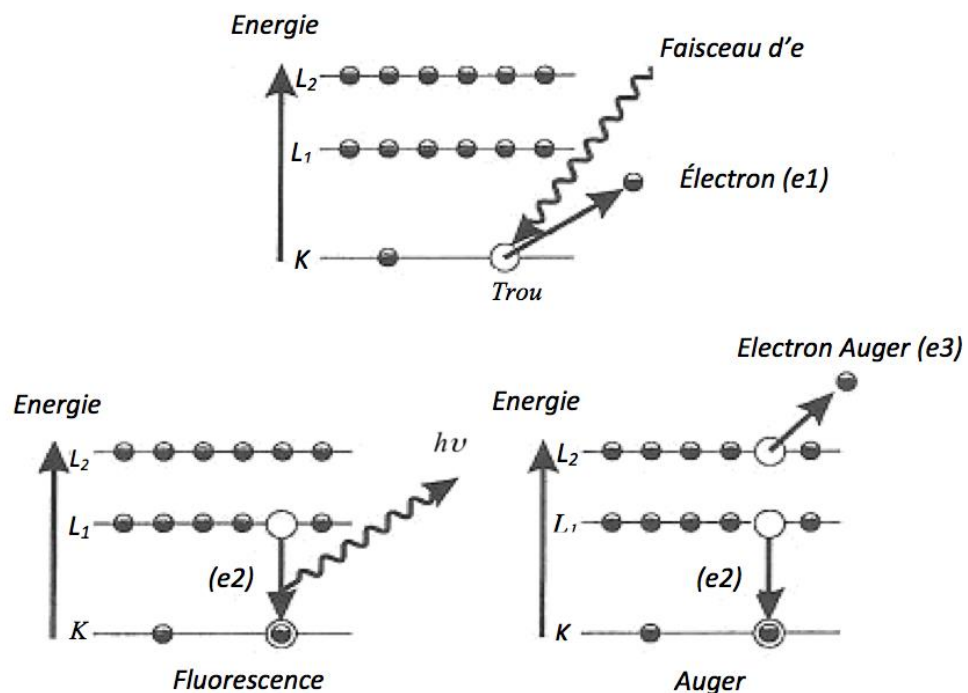


Figure 8 : Schéma du principe de l'émission d'électrons Auger [11]

La spectroscopie Auger étant une technique d'analyse très sensible à la surface, elle nécessite l'utilisation d'un équipement ultravide pour limiter la contamination à partir des gaz

résiduels. En outre, l'AES ne peut pas distinguer des atomes en surface de ceux en dessous. [4]

I.3.2. Diffraction d'électrons lents ou LEED

La diffraction d'électrons lents ou Low Energy Electrons Diffraction (LEED) est une technique de détermination de la structure cristalline d'une surface par bombardement à l'aide d'un faisceau d'électrons d'énergie 20 à 200eV dont nous observons la figure de diffraction sur un écran fluorescent.

Cette méthode peut être utilisée de deux façons :

1. Qualitativement : la figure de diffraction est observée sur l'écran et la position des spots donne des informations sur la symétrie de la structure atomique en surface. L'analyse qualitative peut révéler des informations sur la taille et la position des adsorbats.
2. Quantitativement : les intensités des spots peuvent être mesurées en fonction de l'énergie des électrons incidents et donnent une courbe intensité-tension. Par comparaison avec une courbe théorique, on peut remonter avec précision à la position des atomes sur la surface. [12]

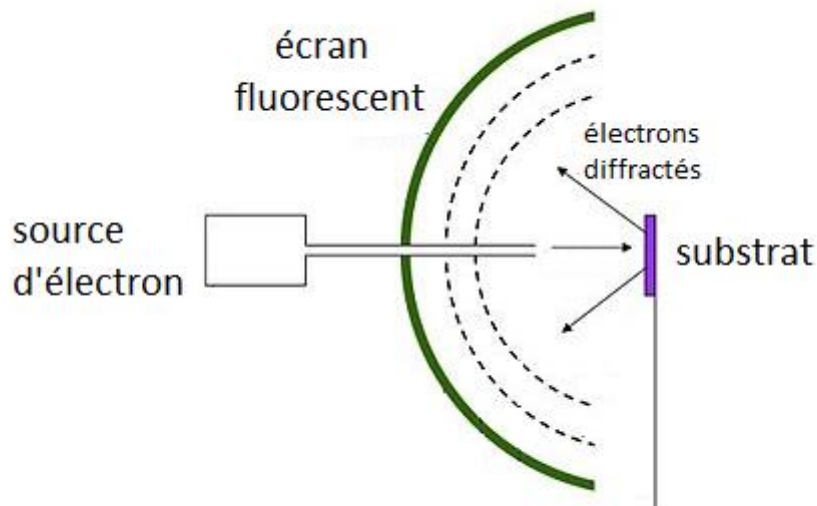


Figure 9 : Principe du LEED [12]

Des électrons très énergétiques peuvent également être utilisés ($E > 1$ keV), c'est le cas de la méthode RHEED (Reflexion High Energy Electron Diffraction).

I.3.3. Diffraction d'électrons de hautes énergies ou RHEED

Compte tenu de la valeur plus élevée du libre parcours moyen, il est alors nécessaire de travailler en incidence rasante pour avoir uniquement accès à la structure des premiers plans atomiques de surface.

La géométrie du RHEED est relativement simple, il est constitué d'un faisceau d'électrons, d'une énergie déterminée, qui est dirigé sur la surface de l'échantillon avec un faible angle d'incidence afin de limiter la profondeur de pénétration des électrons et d'être sensible seulement aux premiers plans atomiques.

Les électrons diffractés par la surface sont détectés par un écran fluorescent perpendiculaire au plan de l'échantillon. L'analyse de la position des taches de diffraction peut se faire dans le cadre d'une théorie cinématique (diffusion élastique des électrons par la surface, pas de diffraction multiple). Pratiquement, les électrons arrivent sous une incidence de quelques degrés (1 à 4°). [6][12]

Les diagrammes de diffraction peuvent être prévus ou interprétés en déterminant l'intersection de la sphère d'Ewald et du réseau réciproque de la surface de l'échantillon constitué de tiges perpendiculaires au plan diffractant.

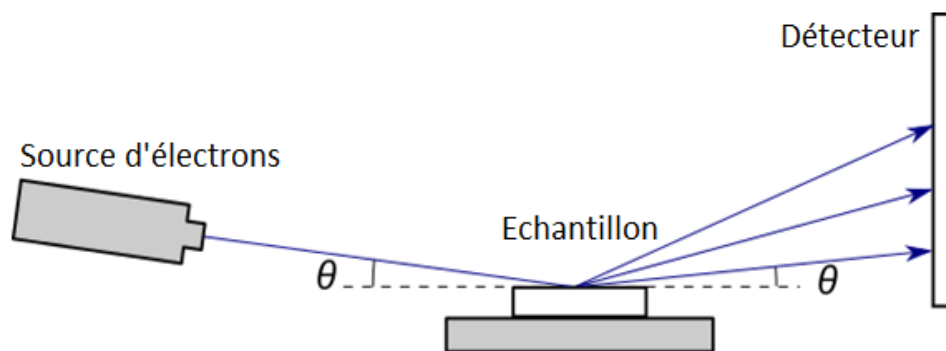


Figure 10 : Principe du RHEED [12]

I.3.4. Rutherford BackScattering (RBS)

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*, RBS), parfois nommée *spectrométrie de rétrodiffusion d'ions à grande énergie*, est une technique d'analyse radiochimique utilisée pour déterminer la structure et la composition de matériaux par l'analyse de la rétrodiffusion d'un faisceau d'ions à haute énergie frappant un échantillon.

Principe : Les ions He^{2+} (particules alpha à haute énergie) sont dirigés sur l'échantillon et nous mesurons la distribution de l'énergie et le rendement des ions He^{2+} rétrodiffusés à un angle donné. Comme la section transversale de rétrodiffusion de chaque élément est connue, il est possible d'obtenir un profilage en profondeur compositionnel quantitatif du spectre RBS obtenu, pour des couches qui ont moins d' $1\mu\text{m}$ d'épaisseur. [1][10]

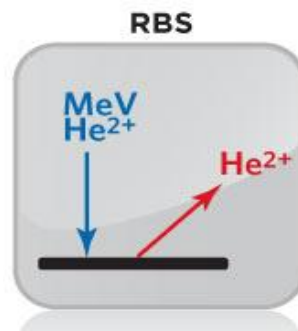


Figure 11 : Principe du RBS [10]

I.4. Notion sur la cristallographie

La **cristallographie** est la science qui étudie les cristaux. Un cristal est un corps caractérisé par l'arrangement ordonné de ses atomes constitutifs. Il est souvent repéré par une forme géométrique, la présence de surfaces planes (faces) et d'angles qui se répètent. Cette géométrie traduit l'état cristallin. [13]

Dans ce paragraphe, nous allons voir comment les atomes s'empilent dans un cristal ainsi que quelques paramètres qui servent à caractériser ces empilements.

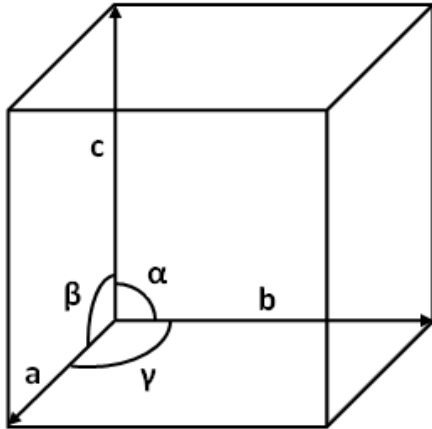
I.4.1. Terminologies et définitions

- Le réseau cristallin :

Un réseau périodique est constitué par un ensemble de motifs identiques disposés de façon périodique dans une direction (réseau monodimensionnel), un plan (réseau bidimensionnel) ou un espace (tridimensionnel). Un réseau cristallin est constitué par un arrangement triplement périodique de particules dans trois directions de l'espace.

- La maille cristalline :

C'est la structure géométrique la plus simple qui, par translation dans les trois directions de l'espace, permet de générer le réseau cristallin dans son ensemble. La maille est généralement définie par les trois longueurs a, b, c et par les trois angles α, β et γ .



a, b et c constituent les paramètres de maille.

Figure 12 : Schéma d'une maille cristalline [13]

La plus petite maille cristalline permettant de décrire tout le cristal est appelée « maille élémentaire ».

- Le motif :

Le motif ou groupement formulaire est l'entité chimique de base constituant le cristal : c'est l'atome, la molécule ou les groupements ioniques occupant les nœuds du réseau cristallin.

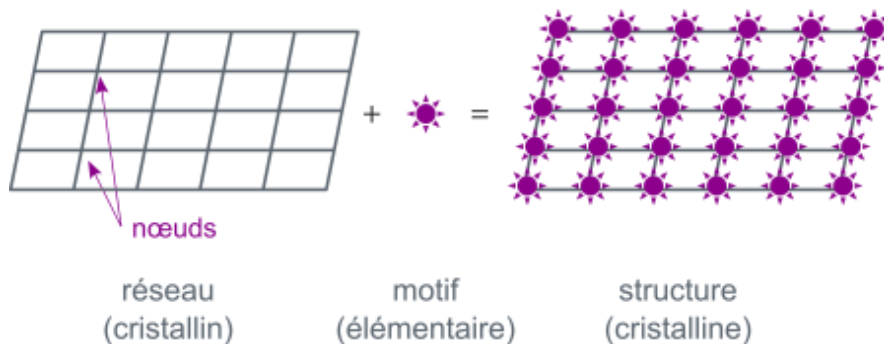


Figure 13 : Réseau cristallin, motif et structure cristalline (cristal) [13]

- Le cristal parfait :

Le cristal parfait est un modèle utilisé pour représenter la structure de la matière cristalline. Ce modèle considère qu'un cristal est un empilement ordonné et infini d'atomes, d'ions ou de molécules.

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

- Le plan réticulaire :

Le plan réticulaire est le groupement de tous les nœuds du réseau sur une famille de plan parallèle et équidistante. Chaque famille de plan réticulaire est désignée par un jeu de 3 nombres entiers (hkl) appelé indices de Miller.

I.4.2. Les types de réseaux fondamentaux :

Selon les relations qui s'établissent entre a, b et c et les angles α , β et γ , tous les réseaux cristallins peuvent être décrits à partir de 7 mailles élémentaires qui définissent 7 systèmes cristallins : triclinique, monoclinique, orthorhombique, tétragonal, cubique, trigonal et hexagonal.

Le tableau suivant récapitule les sept systèmes cristallins qui viennent d'être cités.

Tableau 1 : Les 7 systèmes cristallins [14]

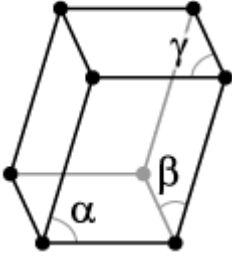
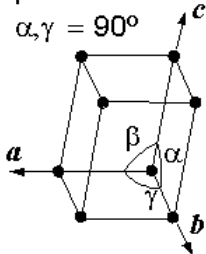
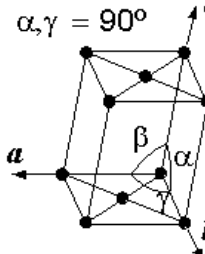
Système	Nombre de réseaux	Maille la plus symétrique	Symbole des réseaux	Paramètres et angles de maille
Triclinique	1	Parallélépipède quelconque	P	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclinique	2	Prisme droit à base parallélogramme	P, C	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Orthorhombique	4	Parallélépipède trirectangle	P, C, I, F	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tétragonal	2	Prisme droit à base carrée	P, I	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cubique	3	Cube	P, I, F	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	Rhomboèdre	R	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$ et $\neq 90^\circ$
Hexagonal	1	Prisme droit à base losange d'angle 120°	P	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$

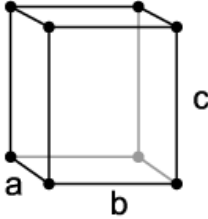
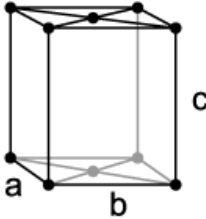
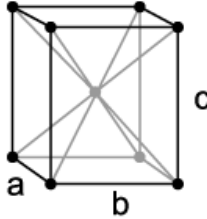
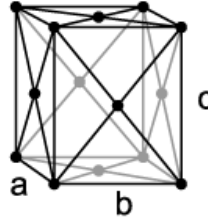
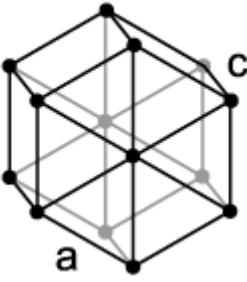
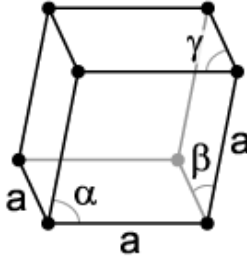
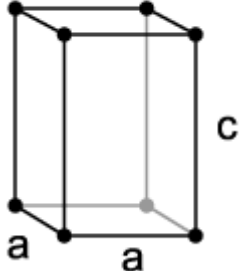
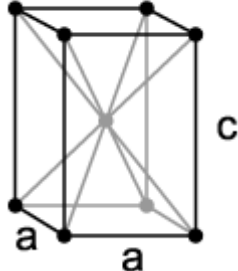
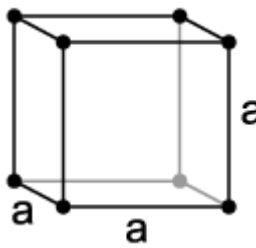
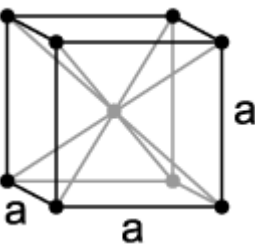
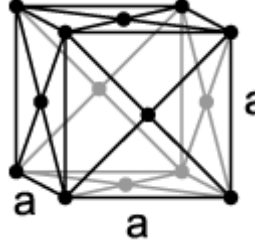
Notation : P : maille primitive
 C : maille à base centrée
 I : maille centrée
 F : maille à face centrée

À partir de ces 7 systèmes cristallins, on définit les 14 réseaux de Bravais dans l'espace 3D. Par définition, le réseau de Bravais est le réseau de nœuds engendré par l'ensemble de translations T appliquées à la maille élémentaire.

Ils sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 2 : Les 14 réseaux de Bravais [15]

systeme	Réseaux	
Triclinique	primitif $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 	
Monoclinique	Primitif $\beta \geq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 	A base centrée $\beta \geq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 

<p>Orthorhombique e</p>	<p>Primitif $a \neq b \neq c$</p> 	<p>A base centrée $a \neq b \neq c$</p> 	<p>A volume centré $a \neq b \neq c$</p> 	<p>A faces centrées $a \neq b \neq c$</p> 
<p>Hexagonal</p>	<p>$a \neq c$</p> 			
<p>Rhomboédrique</p>	<p>$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$</p> 			
<p>Tétragonal</p>	<p>Primitif $a \neq c$</p> 	<p>A volume centré $a \neq c$</p> 		
<p>Cubique</p>	<p>Primitif</p> 	<p>Volume centré</p> 	<p>Faces centrées</p> 	

I.4.3. Structure atomique des surfaces

On connaît essentiellement deux phénomènes relatifs à la cristallographie de la surface : la relaxation et la reconstruction. Lorsqu'on coupe un solide, même en suivant parfaitement un plan cristallin, la structure de la surface obtenue n'est jamais parfaite. Les origines de ces imperfections peuvent être diverses : elles sont, par exemple, liées à la présence de défauts structuraux, à la ségrégation dans le cas d'alliages, ou à l'adsorption d'atomes étrangers.

Le réarrangement de la surface des atomes définit les phénomènes de relaxation et de reconstruction.

I.4.3.1. La relaxation :

Ce processus se manifeste par un léger déplacement des atomes perpendiculairement à la surface. Cette relaxation de surface est soit positive (augmentation de la distance), soit négative (diminution de la distance), selon le matériau et le type de face du cristal. Dans le cas des métaux, par exemple, les faces des systèmes tels que les cubiques centrés [cc (100) et cc (111)] présentent des relaxations négatives de l'ordre de -3 à -15 pm.

Soient d_1 le paramètre de maille suivant une direction normale à la surface cristalline et d_2 celui suivant une direction parallèle.

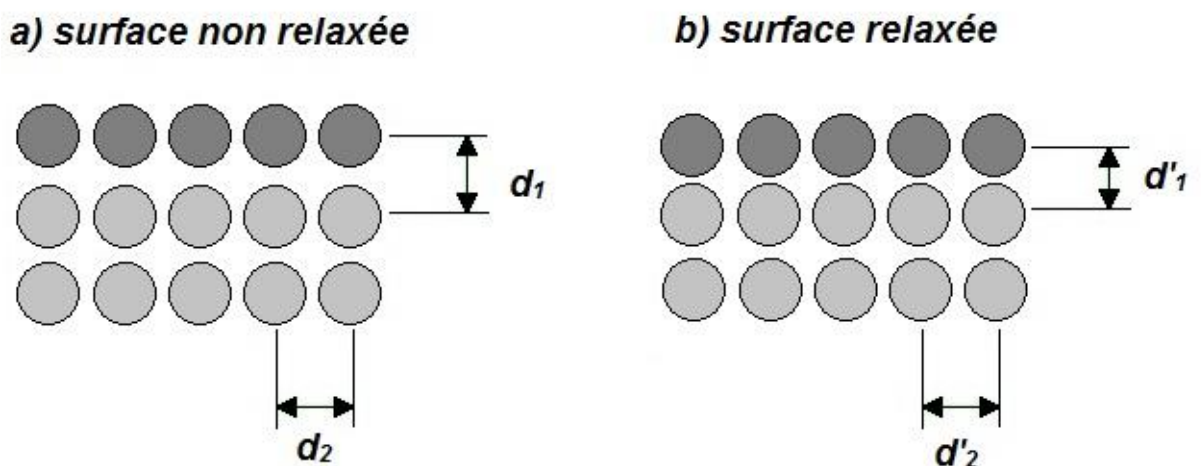


Figure 14 : illustration du phénomène de relaxation [15]

Dans le processus de relaxation, il n'y a pas de changement dans la périodicité parallèle à la surface ou à la symétrie de la surface, c'est-à-dire que d_1 a subi une variation ($d_1 \neq d'_1$ et $d_2 = d'_2$).

I.4.3.2. La reconstruction :

Afin de minimiser l'énergie de surface, les atomes ou les molécules s'assemblent d'une manière différente de l'intérieur du cristal. Ce phénomène s'appelle *la reconstruction*.

A la différence de détente, ce phénomène entraîne une modification de la périodicité de la structure de surface. La reconstruction des surfaces est un effet beaucoup plus facilement observable, impliquant plus grands déplacements des atomes de surface (mais toujours échelle atomique).

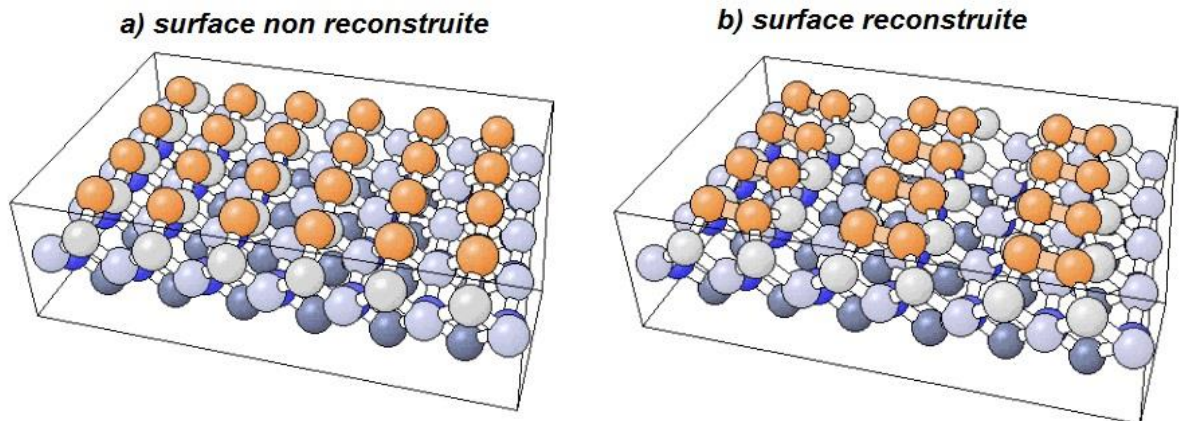


Figure 15 : Illustration du phénomène de reconstruction [15]

I.4.4. Modes de croissance cristalline

L'une des applications de la croissance épitaxiale est la réalisation de films monocristallins avec des matériaux différents du substrat. On peut schématiquement classifier les modes de croissance par une analyse simple des conditions de mouillage-adhérence : Soient γ_e l'énergie de surface du matériau déposé, γ_s l'énergie de surface du substrat et γ_i l'énergie d'interface entre le substrat et le dépôt. Si à partir d'un film mince recouvrant tout le substrat nous découvrons une surface S du substrat en format des îlots (figure 16), la variation d'énergie du système est au moins égale à la variation des énergies de surface et d'interface : $\Delta E = S (\gamma_s - \gamma_i - \gamma_e)$.

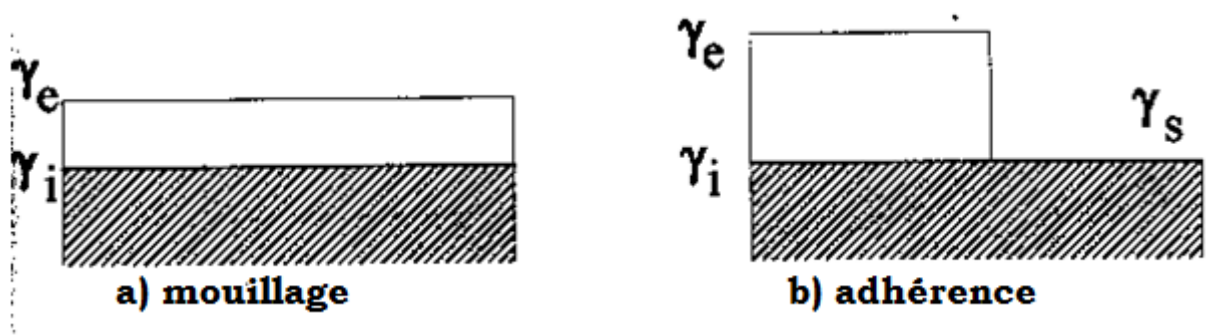
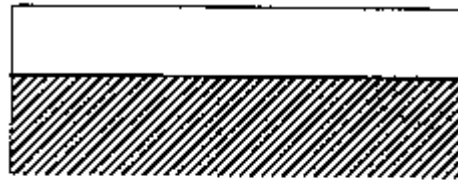
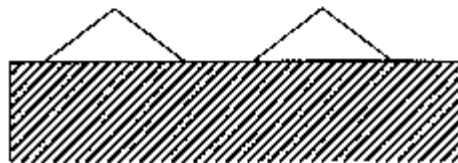


Figure 16 : Condition d'adhérence [16]

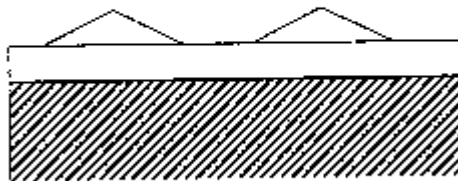
- Si $(\gamma_s - \gamma_i - \gamma_e)$ est positif, alors il faudrait fournir de l'énergie au système pour former des îlots. Dans ce cas, le dépôt mouille parfaitement le substrat. La croissance peut alors se faire couche moléculaire par couche moléculaire. Une nouvelle couche moléculaire ne commence à se former que lorsque la couche précédente est complète. C'est le mode de croissance dit couche par couche ou de "**Frank-Van der Merve**" (figure 17a).
- Si $(\gamma_s - \gamma_i - \gamma_e)$ est négatif alors il est énergétiquement favorable de découvrir une partie du substrat. Le matériau déposé ne mouille pas le substrat et la croissance se fait par formation d'îlots dès la première monocouche. Ce type de croissance est dit de "**Volmer-Weber**" (figure 17b).
- Si $(\gamma_s - \gamma_i - \gamma_e)$ est voisin de zéro, la comparaison des énergies de surface et d'interface ne suffit pas à expliquer la morphologie du dépôt. Il peut alors exister un troisième mode de croissance dit de "**Stranski-Krastanov**" (figure 17c) intermédiaire entre les deux précédents: la croissance commence couche par couche et le matériau mouille le substrat. Mais après le dépôt d'une certaine épaisseur, des îlots se forment sur les couches complètes. [16]



a) Franck Van der Merve



b) Volmer Weber



c) Stranski Krastanov

Figure 17 : Mode de croissance [16]

I.4.5. Mécanismes de croissance cristalline

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

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

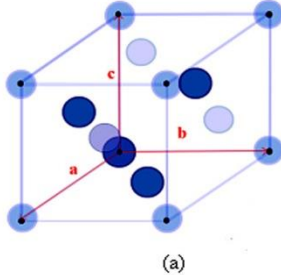
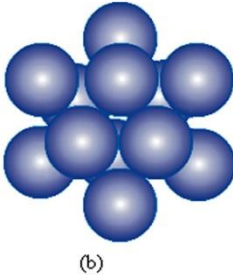
(7) Une interdiffusion de surface peut également avoir lieu. [4]

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

I.4.6. Paramètres cristallins du système à étudier

Le platine et le cuivre sont les deux cristaux que nous allons étudier. Ses caractéristiques sont décrites dans le tableau ci-dessous:

Tableau 3: Caractéristiques de chaque atome

	Platine	Cuivre
Description	Métal de transition de symbole Pt, de couleur blanc gris	Métal de transition de symbole Cu, de couleur rouge brun
Masse atomique	195.084u	63,546u
Paramètre de maille	3.61 Å	3.92 Å
Structure cristallographique	Cubique à Faces centrées	
	 	

Chapitre II :

Méthode de simulation numérique par la Dynamique Moléculaire

II.1. Introduction

Au cours des 70 dernières années, la puissance des ordinateurs ne cesse d'augmenter. Depuis la naissance de ce que nous pouvons appeler le premier ordinateur : le « Zuse 1 » en 1938, le développement extraordinaire des outils de calculs se multiplie de plus en plus. Actuellement, cette progression est encore tellement rapide. En termes de calcul par exemple, un simple ordinateur de commerce est équivalent aux supercalculateurs créés il y a une quinzaine d'années. Réaliser des simulations à l'échelle atomique qui nécessitent la réalisation d'un grand nombre d'opérations par seconde est donc maintenant à la portée des chercheurs. L'utilisation des simulations numériques telles que la Dynamique Moléculaire, la méthode de Monte-Carlo datant des années 1950 et l'intérêt pour ces techniques ne cessent de croître au cours du temps. Malgré ces progrès spectaculaires, l'échelle atomique reste encore difficilement accessible expérimentalement dans de nombreux domaines. C'est pourquoi les simulations à l'échelle atomique et, notamment, la Dynamique Moléculaire constituent un outil d'investigation très précieux. [17]

II.2. Méthode

II.2.1. Exploration de l'espace des phases

En simulation de Dynamique Moléculaire, l'exploration de l'espace des phases consiste à explorer l'espace des conformations moléculaires et l'espace des vitesses des atomes. On le note Γ tel que :

$$\Gamma = \{(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), (\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N)\}$$

ou encore

$$\Gamma = \{(\vec{r}), (\vec{v})\}$$

où $\vec{r} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ et $\vec{v} = \vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N$ sont les vecteurs globaux qui contiennent respectivement l'ensemble des vecteurs positions des N atomes et l'ensemble des vecteurs vitesses des N atomes.

La qualité d'une simulation de Dynamique Moléculaire sera reliée à "l'exhaustivité" de l'exploration de l'espace des phases qui aura réellement été obtenue. [18]

II.2.2. Ensembles statistiques : contraintes imposées par le milieu extérieur

II.2.2.1. Ensemble microcanonique (NVE)

Par essence, la Dynamique Moléculaire explore l'ensemble microcanonique NVE pour lequel le nombre d'atomes (N), le volume étudié (V) et l'énergie du système (E) sont fixes. Cet ensemble est particulièrement adapté pour l'étude des systèmes isolés.

Il est utile pour des discussions théoriques et il peut être utilisé en Dynamique Moléculaire pour simuler les systèmes conservatifs car, dans ce cas, l'énergie est conservée au cours du temps. [4][17][19]

II.2.2.2. Ensemble canonique (NVT)

Il est adapté aux systèmes en contact thermique avec un réservoir de chaleur : le nombre N de particules, le volume V et la température T du système sont constants. L'énergie est variable ; sa valeur moyenne est identifiée avec la grandeur thermodynamique énergie interne. [19]

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

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

où $\beta = 1/k_B T$ (k_B étant la constante de Boltzmann) et la sommation (discrète ou continue) parcourt l'ensemble des configurations α du système.

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

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

où $H(\alpha)$ est l'énergie de la configuration α . [4][20]

II.2.2.3. Ensemble grand canonique (μ, V, T)

Il est adapté pour l'étude des systèmes en contact avec un réservoir de chaleur et de particules : le potentiel chimique μ , le volume V et la température T sont conservés.

Soit H_N le Hamiltonien du système avec N particules, la fonction de partition s'écrit :

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

où $\beta = 1/k_B T$ (k_B étant la constante de Boltzmann) et la sommation (discrète ou continue) parcourt l'ensemble des configurations α_N du système. [4][18]

De manière similaire, la probabilité d'avoir une configuration α_N (avec N particules) est donnée par :

$$p(\mu, V, \beta; \alpha_N) = \frac{\exp(-\beta(\mathcal{H}_N(\alpha_N) - \mu N))}{Z(\mu, V, \beta)}$$

II.2.2.4. Ensemble isobare-isotherme (NPT)

Dans ce système, les paramètres à conserver sont la pression P, la température T et le nombre total N de particules. Comme cet ensemble est généralement appliqué à des systèmes moléculaires et non pas à des systèmes sur réseau, on se limite aux systèmes continus. La fonction de partition s'écrit :

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

Cet ensemble est utile pour l'étude des équations d'état.

II.2.3. Équations du mouvement

Les simulations de Dynamique Moléculaire consistent à résoudre les équations de Newton du mouvement pour chaque atome qui compose le système:

$$\sum_{i=1}^N (\vec{f}_{ext})_i = m_i \vec{a}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}$$

pour chaque atome i (variant de 1 à N), on doit donc connaître l'ensemble des forces qui s'appliquent à l'atome, en faire la somme $\sum (\vec{f}_{ext})_i$, et cela est égal au produit de la masse m_i de l'atome par son accélération \vec{a}_i . [18][19]

II.2.4. Résolution des équations du mouvement : les algorithmes

Pour résoudre numériquement les équations du mouvement, qui sont des équations différentielles, il faut les discrétiser en temps. Notons que le but des algorithmes n'est pas de prédire de façon exacte la trajectoire d'un atome particulier (la nature du mouvement à N-corps rend impossible cette prédiction), mais bien de prédire un comportement d'ensemble, avec comme critère principal : la conservation de l'énergie. Il existe une grande variété de

méthodes pour résoudre les équations du mouvement comme celui de Verlet et de Leap-Frog. [4][17][18][20]

- **Algorithme de Verlet**

Le plus simple de tous, l'algorithme de Verlet vient du nom de son auteur Loup Verlet, chercheur français de l'Université d'Orsay. La publication de cet algorithme date de 1964.

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

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

Le développement en série de Taylor d'ordre 4 de $r(t+\delta t)$ au voisinage de t donne :

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t)\delta t + \frac{f(t)}{2m_i} \delta t^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3 r(t)}{dt^3} \delta t^3 + O(\delta t^4)$$

Et celui de $r(t-\delta t)$:

$$r(t - \delta t) = r(t) - v(t)\delta t + \frac{f(t)}{2m_i} \delta t^2 - \frac{1}{6} \frac{d^3 r(t)}{dt^3} \delta t^3 + O(\delta t^4)$$

En sommant ces 2 équations, on obtient :

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

L'erreur commise sur la nouvelle position est à l'ordre 4. Pour calculer la vitesse, on écrit à nouveau le développement de Taylor mais à l'ordre 2:

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

Pour initier l'algorithme, on doit donner la position $r(0)$ de chaque atome aux instants initiaux $t = 0$ de la simulation, et on calcule la force totale $F(0)$ qui s'exerce sur chaque atome à l'instant initial $t = 0$.

On constate que cet algorithme donne les positions à l'instant $t + \delta t$ et les vitesses à l'instant t . Des versions plus élaborées de l'algorithme de Verlet ont été mises au point. Citons notamment celui de « Leap-Frog », où on calcule les vitesses au milieu du pas d'intégration. [4][17][18][20]

- **Algorithme de Leap-Frog (saute-mouton)**

Cet algorithme est apparenté à celui de Verlet. Il est basé sur le principe suivant : les vitesses sont calculées pour des intervalles de temps demi-entiers et les positions sont obtenues pour les intervalles de temps entiers. On définit les vitesses pour les temps $t + \delta t/2$ et $t - \delta t/2$

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

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

Ce qui donne :

$$r(t + \delta t) = r(t) + v\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \delta t$$

$$r(t - \delta t) = r(t) - v\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) \delta t$$

En utilisant la relation déjà vue plus haut, dans laquelle on remplace les expressions pour $r(t + \delta t)$ et $r(t - \delta t)$ ci-dessus, on obtient alors :

$$v\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = v\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) + \frac{f(t)}{m_i} \delta t + O(\delta t^3)$$

Pour initier l'algorithme, on doit donner la position $r(0)$ de chaque atome à l'instant initial $t=0$ de la simulation, la vitesse $v(-\delta t/2)$ de chaque atome à l'instant demi-entier précédent $-\delta t/2$, et on calcule la force totale $f(0)$ qui s'exerce sur chaque atome à l'instant initial $t = 0$. L'algorithme permet d'intégrer les mouvements $r(t + \delta t)$ aux instants ultérieurs.

D'autres algorithmes écrits à des ordres supérieurs existent. Ils peuvent être plus précis, mais seront toujours plus coûteux en temps de calcul, car il faut garder en mémoire beaucoup plus de données. Ils ne sont pas forcément meilleurs pour permettre de conserver les grandeurs qui doivent être constantes le long des trajectoires, comme l'énergie totale E . Les algorithmes ci-dessus sont en général les meilleurs compromis : précision/rapidité/conservation des grandeurs, et sont ceux que nous rencontrons le plus fréquemment dans les codes de Dynamique Moléculaire. C'est pourquoi nous ne présentons pas les autres algorithmes ici. [17][18]

Comme nous l'avons vu ci-dessus, la simulation par Dynamique Moléculaire impose l'utilisation d'un ensemble microcanonique. Des généralisations existent en considérant d'autres ensembles, par exemple l'ensemble canonique. Dans ce cas, notons que l'introduction de forces aléatoires conduit généralement à changer la dynamique microscopique du système, qui n'est plus celle observée expérimentalement. La dynamique

de ce type de simulation est alors plus proche de celle obtenue par une simulation de type Monte Carlo. [4][18]

II.2.5. Conditions périodiques aux bords: simulation de milieux continus

Pour modéliser la matière condensée avec un système de taille finie, nous appliquons les **conditions aux bords périodiques**. En effet, une matière quelconque est représentée par N atomes placés dans une boîte centrale cubique (ou toute autre forme), qui est répliquée dans toutes les directions de l'espace. Cela constitue 9 boîtes répliquées dans le plan 2D (voir dessin figure 18), et 27 boîtes répliquées dans l'espace 3D. Il existe une « *boîte centrale* » (aussi appelée boîte principale) de simulation, toutes les autres sont ses répliques. Toute particule qui, au cours de son mouvement, sort (respectivement, entre) par un côté de la boîte principale de simulation, a son image qui est localisée dans la boîte la plus proche, entre (respectivement, sort) dans (respectivement, de) la boîte principale de simulation. Ainsi, la boîte de simulation contient toujours N particules fixes. Cette technique est appliquée pour les simulations dans les ensembles microcanoniques et canoniques.

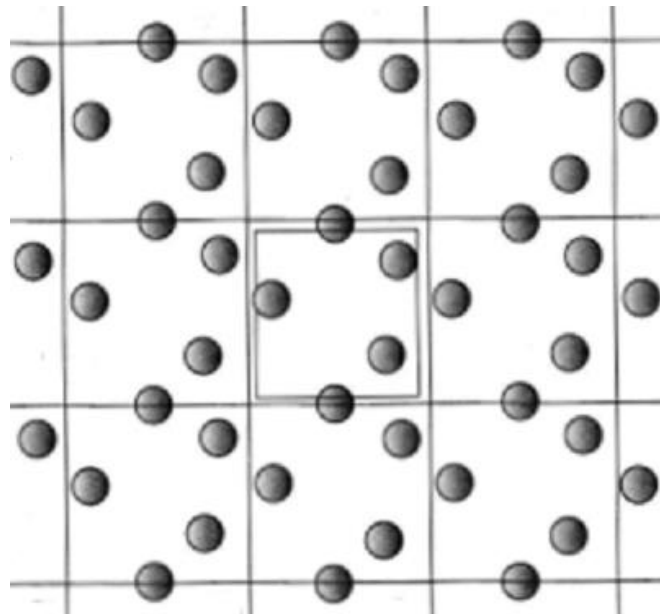


Figure 18 : Illustration des conditions aux bords périodiques en simulations numériques de la matière condensée, ici en 2D [18]

A chaque instant de la dynamique, on doit savoir quels sont les atomes qui appartiennent effectivement à la boîte principale de simulation. Supposons que les

coordonnées des particules évoluent entre 0 et L (largeur de la boîte) pour chacune des 3 directions de l'espace. Si une particule sort de la boîte dans la direction \vec{i} de l'espace, cela signifie que sa coordonnée x est telle que $x > L$ ou $x < 0$. Pour qu'elle soit à nouveau localisée dans la boîte principale, il faut translater x de $-L$ dans le 1^{er} cas ($x > L$) et de $+L$ dans le 2nd cas ($x < 0$). Cela revient à faire entrer les images de la particule, initialement respectivement située à gauche (dans le 1^{er} cas) et à droite (dans le 2nd cas), dans la boîte principale suivant la direction x de l'espace.

L'algorithme employé pour réaliser cela dans les 3 directions de l'espace est le suivant :

$$x = (|x| - L) * \text{sign}(x)$$

$$y = (|y| - L) * \text{sign}(y)$$

$$z = (|z| - L) * \text{sign}(z)$$

où la fonction *sign* renvoie un signe +1 si $x \geq 0$ (même chose pour y et z) et -1 si $x < 0$. [18]

Avec la représentation périodique, il faut également faire attention à prendre en compte correctement quelles particules interagissent effectivement entre elles. En effet, comme illustré sur la figure 19, ce sont les images périodiques les plus proches qui interagissent entre elles, et non pas les particules situées dans la même boîte centrale de simulation.

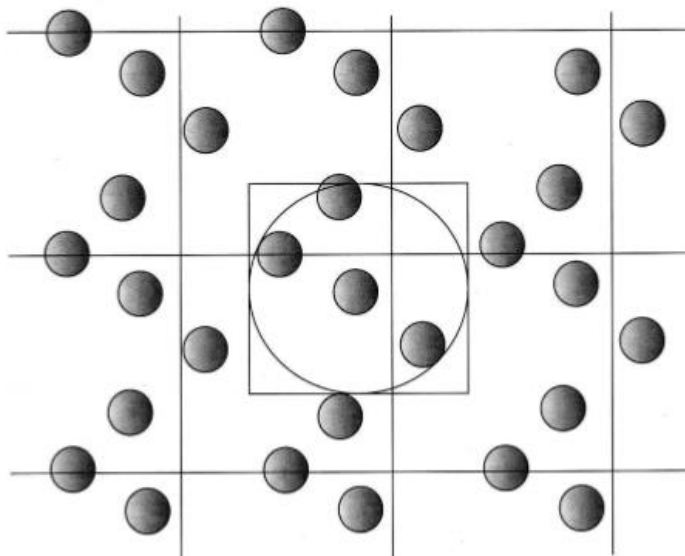


Figure 19 : Illustration des conditions aux bords périodiques en prenant compte les plus proches voisins [18]

En général, les potentiels d'interaction dépendent de la distance relative r_{ij} entre deux particules i et j . La distance relative qui correspond à r_{ij} minimum (image périodique la plus proche) est obtenue par :

$$\begin{aligned}x_{ij} &= (|x_{ij}| - L) * \text{sign}(x_{ij}) \\y_{ij} &= (|y_{ij}| - L) * \text{sign}(y_{ij}) \\z_{ij} &= (|z_{ij}| - L) * \text{sign}(z_{ij})\end{aligned}$$

II.3. Le potentiel interatomique Embedded Atom Method (EAM)

II.3.1. Introduction

Le potentiel interatomique est un modèle d'énergie potentielle servant à décrire l'interaction entre atomes. Notons que c'est la base des simulations de mécanique moléculaire classique (y compris la statique et la dynamique des simulations), et il détermine si les résultats de simulation sont physiquement fiables.

Avec l'utilisation généralisée des simulations de mécanique moléculaire, plusieurs types de potentiels interatomiques ont été développés, et ils comprennent :

- les potentiels de paire pour la matière condensée des atomes d'enveloppe fermés ;
- Embedded Atom Method (EAM) ou potentiel interatomique et des formulations similaires pour les métaux et alliages ;
- le potentiel de Morse qui est un modèle pratique pour une molécule diatomique ;
- le potentiel de Lennard-Jones qui décrit l'interaction entre deux atomes au sein d'un gaz monoatomique de type gaz rare ;
- Le potentiel de Stillinger-Weber pour la modélisation du silicium. [21]

II.3.2. Méthode analytique du potentiel EAM

L'énergie totale d'un atome i est donnée par :

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

où $\sum_{i \neq j} \Phi_{ij}(r_{ij})$ représente les énergies d'interaction de paire entre l'atome i et j séparés d'une distance r_{ij} et $F(\rho_i(r_{ij}))$ l'énergie d'intégration nécessaire pour insérer cet atome i dans le milieu où règne une densité électronique $\rho_i(r_{ij})$ créée par les autres atomes de ce milieu.

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

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

Densité électronique ρ_i peut être calculée par la relation :

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

avec

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

où $f_j(r_{ij})$ est la densité électronique au niveau du site de l'atome i résultant d'un atome j à une distance r_{ij} ;

♦ β, f_e et λ sont les paramètres ajustables pour l'atome j dont les valeurs sont présentées dans le tableau 4 ;

♦ r_e : le rayon d'équilibre entre proches voisins.

Le potentiel d'interaction de paire Φ_{ij} entre les atomes i et j de même espèce est obtenu par :

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

pour i et j de nature différente, nous avons :

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

avec $A, B, \alpha, \beta, K, \lambda$ sont des paramètres spécifiques de l'atome. Ces paramètres sont énumérés dans le tableau 4.

Pour calculer l'énergie d'insertion d'un atome dans un milieu de densité électronique

$\rho = \rho_i(r_{ij})$, on utilise les 3 équations suivantes :

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

où ρ_e est la densité électronique d'équilibre ; F_{ni}, F_i, F_e sont des paramètres spécifiques de l'atome i . (cf tableau 4)

Tableau 4 : Paramètres pour le potentiel EAM [22]

Table A1. EAM parameters

	Cu	Ag	Au	Ni	Pd	Pt	Al	Pb
r_e	2.556162	2.891814	2.885034	2.488746	2.750897	2.771916	2.886166	3.499723
f_e	1.554485	1.106232	1.529021	2.007018	1.595417	2.336509	1.392302	0.647872
ρ_e	22.150141	15.539255	21.319637	27.984706	22.770550	34.108882	20.226537	8.906840
α	7.669911	7.944536	8.086176	8.029633	7.605017	7.079952	6.942419	8.468412
β	4.090619	4.237086	4.312627	4.282471	4.056009	3.775974	3.702623	4.516486
A	0.327584	0.266074	0.230728	0.439664	0.385412	0.449644	0.251519	0.134878
B	0.468735	0.386272	0.336695	0.632771	0.545121	0.593713	0.313394	0.203093
κ	0.431307	0.425351	0.420755	0.413436	0.425578	0.413484	0.395132	0.425877
λ	0.86214	0.850703	0.841511	0.826873	0.851156	0.826967	0.790264	0.851753
F_{n0}	-2.176490	-1.729619	-2.930281	-2.693996	-2.320473	-4.099542	-2.806783	-1.419644
F_{n1}	-0.140035	-0.221025	-0.554034	-0.066073	-0.421263	-0.754764	-0.276173	-0.228622
F_{n2}	0.285621	0.541558	1.489437	0.170482	0.966525	1.766503	0.893409	0.630069
F_{n3}	-1.750834	-0.967036	-0.886809	-2.457442	-0.932685	-1.578274	-1.637201	-0.560952
F_0	-2.19	-1.75	-2.98	-2.70	-2.36	-4.17	-2.83	-1.44
F_1	0	0	0	0	0	0	0	0
F_2	0.702991	0.983967	2.283863	0.282257	1.966273	3.474733	0.929508	0.921049
F_3	0.683705	0.520904	0.494127	0.102879	1.396717	2.288323	-0.682320	0.108847
η	0.921150	1.149461	1.286960	0.509860	1.399758	1.393490	0.779208	1.172361
F_e	-2.191675	-1.751274	-2.981365	-2.700493	-2.362609	-4.174332	-2.829437	-1.440494
	Fe	Mo	Ta	W	Mg	Co	Ti	Zr
r_e	2.481987	2.728100	2.860082	2.740840	3.196291	2.505979	2.933872	3.199978
f_e	1.885957	2.723710	3.086341	3.487340	0.544323	1.975299	1.863200	2.230909
ρ_e	20.041463	29.354065	33.787168	37.234847	7.132600	27.206789	25.565138	30.879991
α	9.818270	8.393531	8.489528	8.900114	10.228708	8.679625	8.775431	8.559190
β	5.236411	4.476550	4.527748	4.746728	5.455311	4.629134	4.680230	4.564902
A	0.392811	0.708787	0.611679	0.882435	0.137518	0.421378	0.373601	0.424667
B	0.646243	1.120373	1.032101	1.394592	0.225930	0.640107	0.570968	0.640054
κ	0.170306	0.137640	0.176977	0.139209	0.5	0.5	0.5	0.5
λ	0.340613	0.275280	0.353954	0.278417	1.0	1.0	1.0	1.0
F_{n0}	-2.534992	-3.692913	-5.103845	-4.946281	-0.896473	-2.541799	-3.203773	-4.485793
F_{n1}	-0.059605	-0.178812	-0.405524	-0.148818	-0.044291	-0.219415	-0.198262	-0.293129
F_{n2}	0.193065	0.380450	1.112997	0.365057	0.162232	0.733381	0.683779	0.990148
F_{n3}	-2.282322	-3.133650	-3.585325	-4.432406	-0.689950	-1.589003	-2.321732	-3.202516
F_0	-2.54	-3.71	-5.14	-4.96	-0.90	-2.56	-3.22	-4.51
F_1	0	0	0	0	0	0	0	0
F_2	0.200269	0.875874	1.640098	0.661935	0.122838	0.705845	0.608587	0.928602
F_3	-0.148770	0.776222	0.221375	0.348147	-0.226010	-0.687140	-0.750710	-0.981870
η	0.391750	0.790879	0.848843	-0.582714	0.431425	0.694608	0.558572	0.597133
F_e	-2.539945	-3.712093	-5.141526	-4.961306	-0.899702	-2.559307	-3.219176	-4.509025

II.3.3. Allure du potentiel EAM

Nous présentons aux figures suivantes les allures des potentiels d'interaction de paires pour les éléments que nous allons étudier, à savoir le cuivre et le Platine. Ces potentiels caractérisent les interactions de répulsion et d'attraction entre deux atomes.

II.3.3.1. Cas des atomes de Platine

La figure 20 illustre les potentiels entre atomes de Platine.

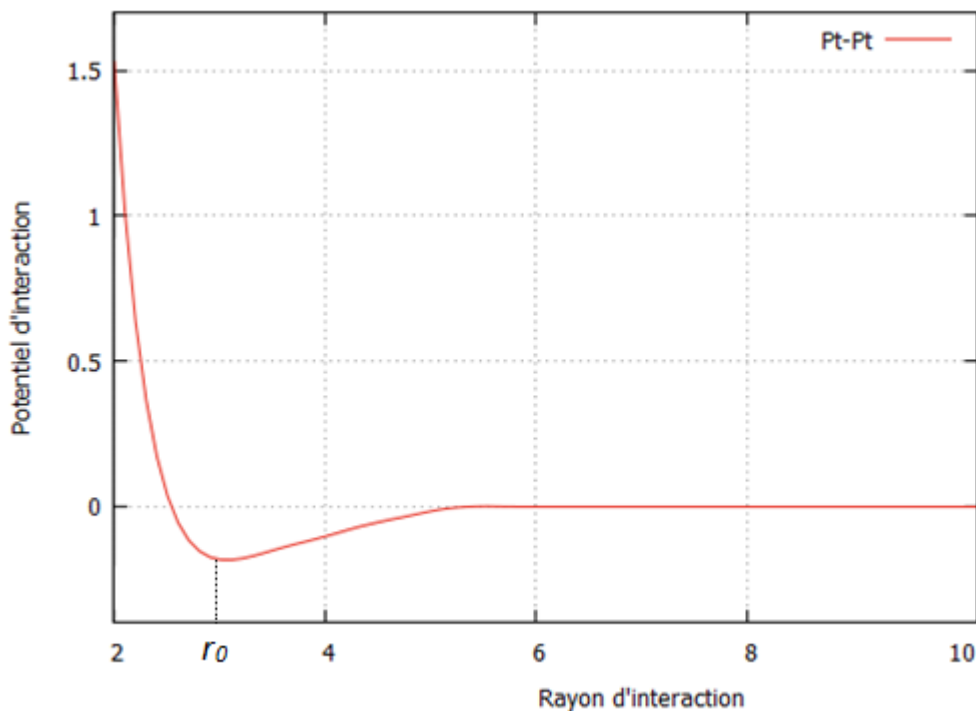


Figure 20 : Potentiel d'interaction de paire (en eV) en fonction de la distance (en Å) entre deux atomes de Platine

Par convention, l'énergie d'un système baisse lorsqu'il est plus stable. Cette énergie minimum correspond à des fortes attractions entre atomes qui représentent la distance interatomique des atomes du système. D'après la figure 20, on a une courbe qui atteint son minimum en $r_0=2.80$ et tend vers l'infini lorsque son ordonné est au voisinage de 0. On peut dire alors que :

- la distance interatomique entre les atomes de Platine est de l'ordre de 2.80Å ;
- Les atomes se repoussent lorsque l'énergie est élevée ;
- l'énergie est nulle lorsque les atomes sont très éloignés.

II.3.3.2. Cas des atomes de Cuivre

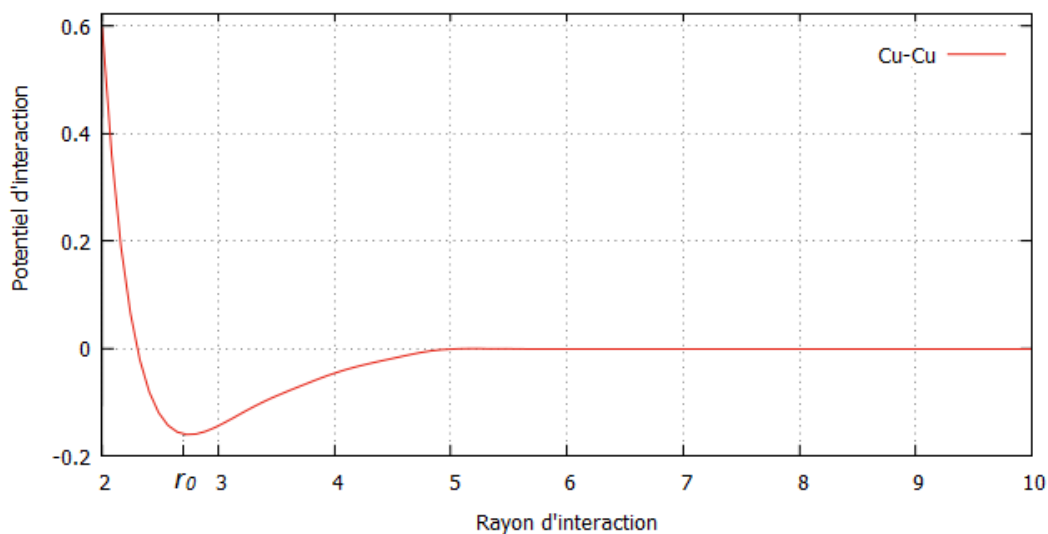


Figure 21 : Potentiel d'interaction de paire [eV] en fonction de la distance [Å] entre deux atomes de Cuivre

L'allure de cette courbe est la même que la précédente. Graphiquement, la distance interatomique du Cuivre est de 2.60Å.

II.3.3.3. Cas des atomes de Platine et Cuivre

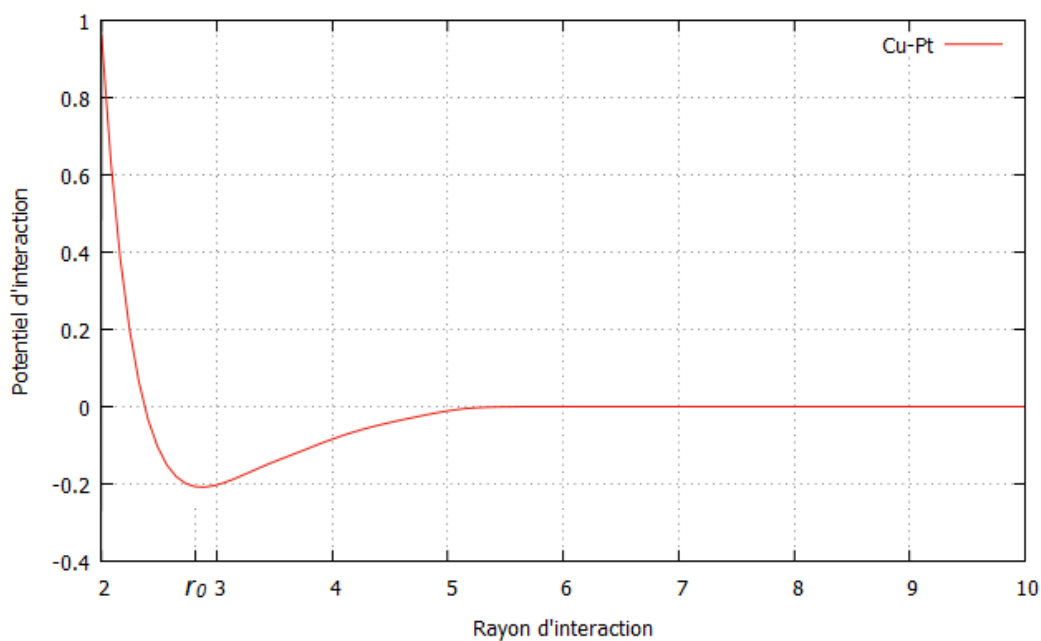


Figure 22 : Potentiel d'interaction de paire [eV] en fonction de la distance [Å] entre des atomes de Platine et Cuivre

On a toujours une courbe qui tend vers l'infini lorsque l'abscisse est au voisinage de 0, décroît jusqu'au minimum r_0 et tend vers l'infini quand l'ordonnée se rapproche de 0. Notons que l'énergie de répulsion croît plus vite pour une faible valeur du rayon d'interaction. On constate aussi que la distance interatomique entre le Platine et le Cuivre est de l'ordre de 2.75Å.

Chapitre III :
Etude du système par la
Dynamique Moléculaire

III.1. Introduction

Cette partie est consacrée à la présentation des résultats obtenus à partir de l'application de la simulation Dynamique Moléculaire. Nous allons considérer dans le premier cas le « système Pt-Pt » ou plus précisément les couches du substrat et des adatoms sont constituées du Platine, et dans le second cas le « système Pt-Cu » où le Platine est déposé sur le Cuivre. Notons que ces substrats ont une structure cubique à faces centrées et nous avons choisi la surface orientée (111).

Pour cette simulation, nous avons procédé comme suit:

- lancer un programme qui génère le substrat. Il est constitué de 5 cinq couches dont chacune contient 400 atomes. Au total, le substrat contient 2000 atomes.
- lancer un deuxième programme qui attribue aux atomes les paramètres initiaux tels que la masse atomique des éléments correspondants, la température du substrat, la distance des plus proches voisins ;
- lancer le dernier programme qui consiste à déposer les adatoms sur les couches du substrat. Le nombre d'adatoms déposés est de l'ordre de 1800 atomes.

A la fin de la simulation, on obtient les positions des atomes présents dans chaque couche, les températures de chaque atome du substrat et des adatoms, le pourcentage de remplissage des couches.

III.2. Système Pt-Pt

III.2.1. Croissance : courbe de remplissage

Les courbes de remplissage dans la figure 23 représentent les taux de couverture des cinq premières couches d'adatoms sur le substrat en fonction du nombre de monocouches déposées.

La courbe violette correspond au remplissage de la première couche d'adatoms et la seconde (de couleur verte) est celui juste en dessous de la première, et ainsi de suite.

Le mode de remplissage ou mode de croissance des couches est défini par la pente et l'écart entre les abscisses (nombre de monocouches). Le mode Frank-Van der Merve est caractérisé par un écart élevé et une forte pente. Ce mode 2D tend vers une croissance couche par couche et un remplissage qui ne commence que lorsque la couche en dessous est remplie. Tandis que le mode de type Volmer-Weber (3D) est caractérisé par un faible écart : le

remplissage de la première couche n'est pas encore achevé alors que la deuxième commence déjà.

La figure 23 représente le taux de couverture des couches dans le cas où le Platine est à la fois le substrat et l'élément à déposer. Les valeurs de l'abscisse (nombre de monocouches) sont notées par MC.

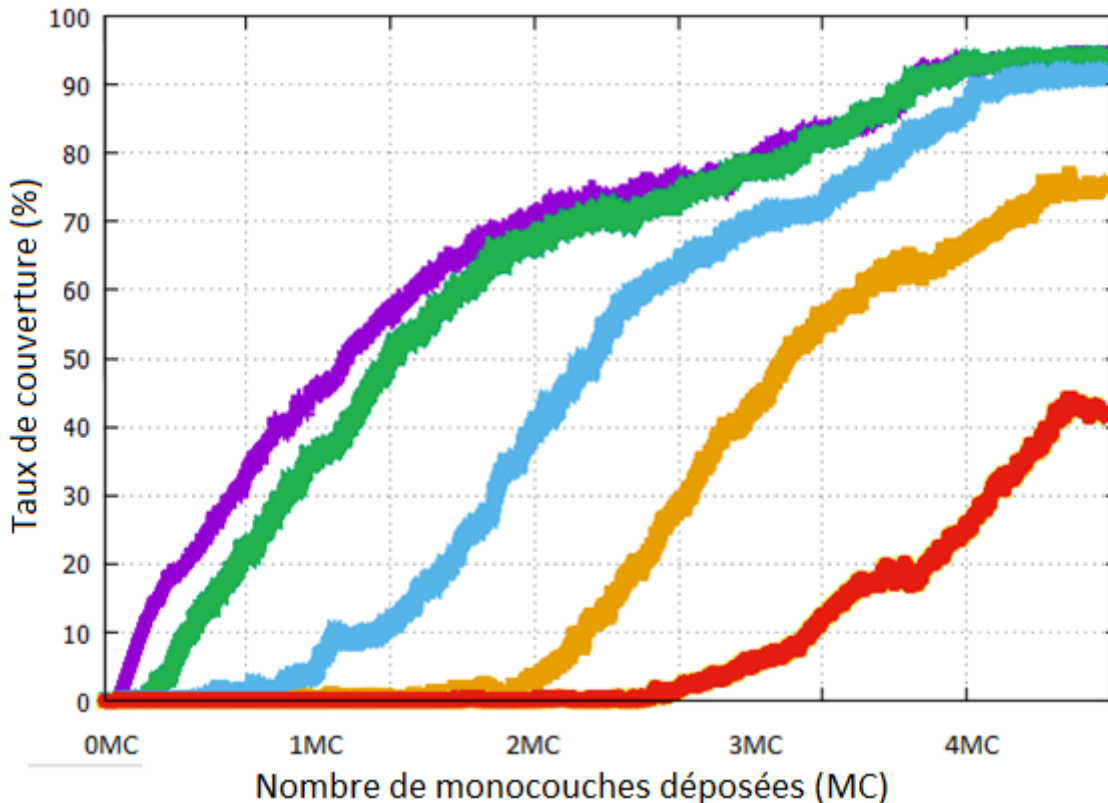


Figure 23 : Taux de couverture des cinq premières couches d'adatoms [%] en fonction du nombre de monocouches déposées du système Pt-Pt.

Les remplissages de la première couche et de la seconde se font pratiquement en même temps mais l'écart augmente au fur et à mesure que l'on remplit des couches de plus en plus éloignées du substrat. Ce qui veut dire qu'au voisinage du substrat, les atomes qui viennent se déposer préfèrent les sites qui se trouvent sur des îlots déjà formés plutôt que directement sur le substrat : c'est une croissance proche du mode Volmer-Weber. Quand on s'éloigne du substrat, les adatoms commencent à adopter une croissance Frank-Van der Merwe (2D) mais comme ils croissent sur des îlots, une couche ne peut pas être complètement remplie avant de remplir la couche en dessous.

La figure 24 illustre cette croissance dans une image à trois dimensions. Les boules noires représentent les atomes du substrat et les boules violettes, vertes, bleues, jaunes et rouges sont respectivement ceux de la première jusqu'à la dernière couche à déposer.

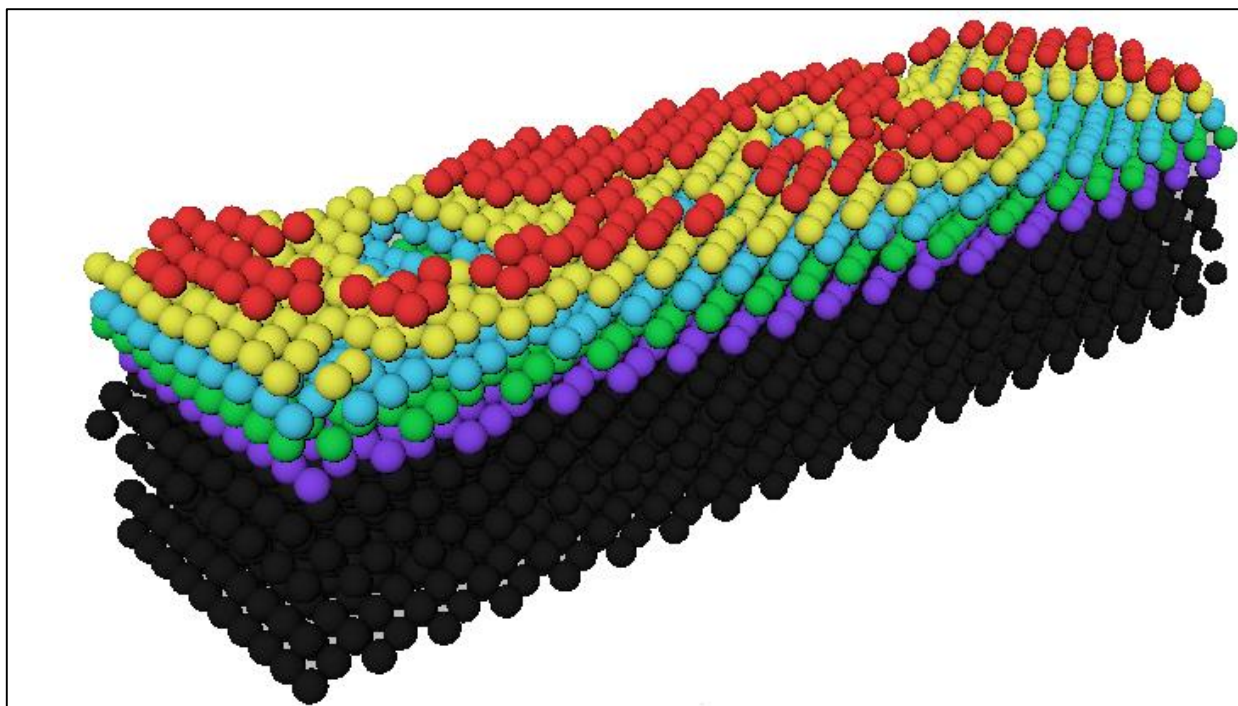


Figure 24 : Croissance des couches de Platine sur le Platine en 3D

Comme il ne s'agit pas d'un mode de croissance parfaitement 2D, on peut remarquer la présence des lacunes. Les couches inférieures sont visibles. On peut aussi constater que les deux premières couches d'adatoms sont presque remplies à 100% alors qu'on avait un mode de croissance proche de Volmer-Weber au début du remplissage. Ceci dit que des atomes arrivent à atteindre les couches inférieures. En terme d'énergie, les atomes avec les moindres énergies se forment sur les îlots mais ceux avec des énergies plus élevées sont beaucoup plus mobiles et atteignent les sites encore vide sur les surfaces.

III.2.2. Structure

Les résultats des simulations ont donné le tableau suivant :

Tableau 5: Distances intercouches, distances interatomiques pour le système Pt-Pt

Couches	Distances intercouches [Å]	Distances interatomiques [Å]
4 ^{ème} couche	2.21	2.34
3 ^{ème} couche	2.33	2.37
2 ^{ème} couche	2.28	2.43
1 ^{ère} couche	2.30	2.38
substrat	2.27	2.52

La distance intercouche du Platine à l'état massif est de 2.26Å, c'est-à-dire la distance entre les deux premières couches du substrat. D'après ces résultats, cette distance varie beaucoup. Nous pouvons dire alors qu'il y a une déformation au niveau des couches d'adatoms déposées. Il y a d'abord une augmentation de la distance intercouche (2.27 à 2.33Å) puis vers la formation de la dernière couche, il y a une compression (2.21Å). Pour la distance interatomique, elle diminue au fur et à mesure que l'on monte vers les couches supérieures. Nous avons donc une sorte de compression au niveau de la distance entre les atomes de la même couche.

La figure 25 illustre la structure de trois premières couches de Platine sur le substrat. Nous pouvons observer sur cette figure la coexistence de deux structures cristallines qui sont alternés : cubique face centrée (CFC) et hexagonale compact (HCP). Ce fait est dû par le phénomène de reconstruction de surface. Les structures CFC(111) et HCP(111) figurent parmi celles qui possèdent l'énergie de surface minimale.

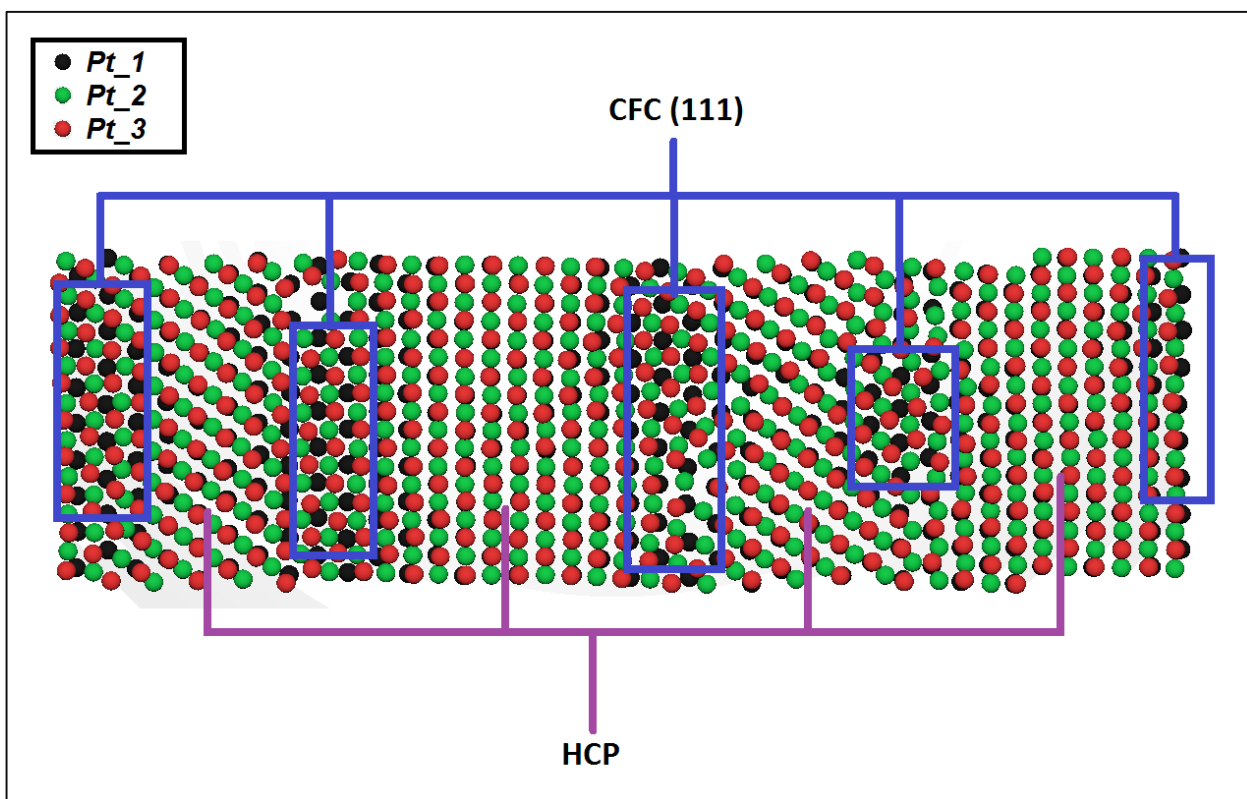


Figure 25: *Vue de dessus des trois premières couches de Platine*

Pt_1 : Atome de Platine dans la 1^{ère} couche d'adatoms

Pt_2 : Atome de Platine dans la 2^{ème} couche d'adatoms

Pt_3 : Atome de Platine dans la 3^{ème} couche d'adatoms

Les substrats du Platine sont présentés sous une structure Cubique Face Centrée. Or, dans cette figure, la domination de la structure Hexagonale Compacte est remarquable. Les atomes de Platine ont donc une tendance à adapter cette structure.

III.3. Système Pt-Cu

III.3.1. Croissance

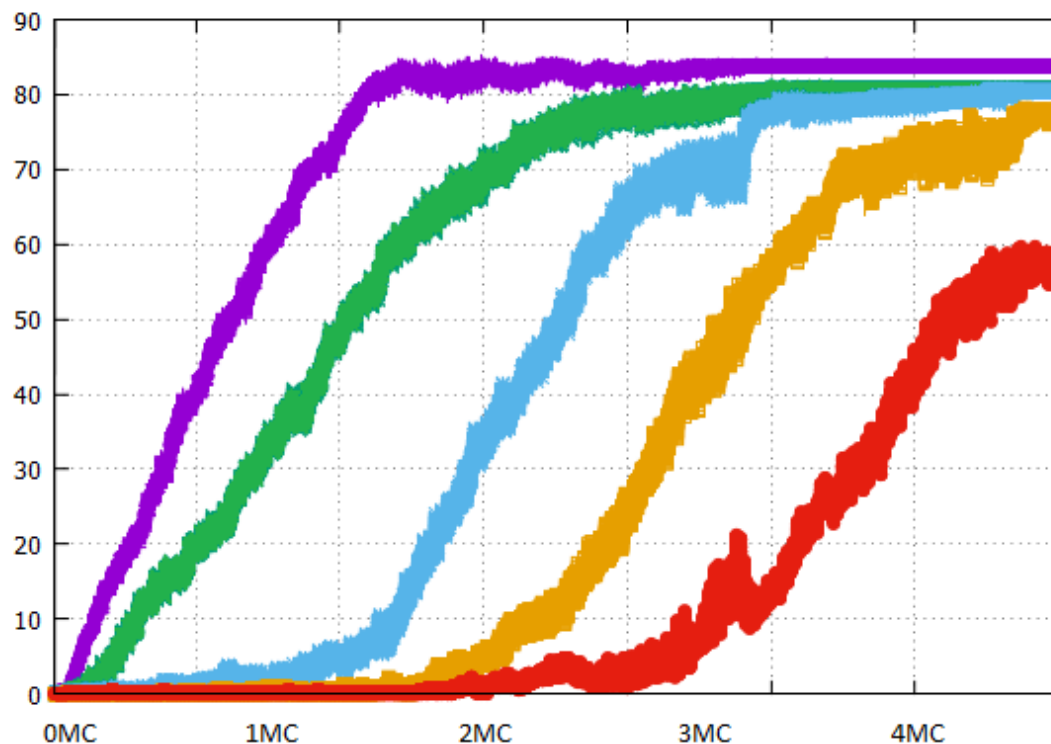


Figure 26 : Taux de couverture des cinq premières couches d'adatoms [%] en fonction du nombre de monocouches déposées du système Pt-Cu.

La première couche est remarquable par la raideur de sa pente. Ceci s'explique par la rapidité de sa croissance. Le processus de remplissage est presque le même que le précédent à part une petite différence sur l'écart entre le remplissage de la première couche et de la seconde : une croissance Volmer-Weber qui tend vers celle de Frank-Van der Merwe. Voici la représentation de cette croissance en image :

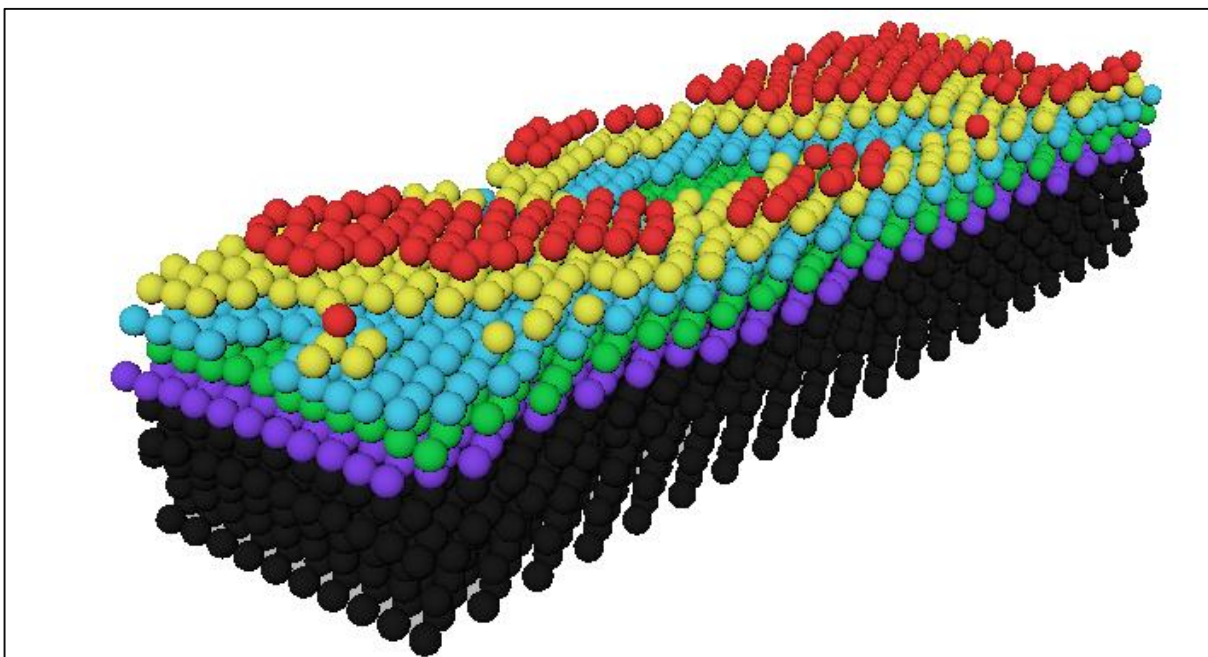


Figure 27: Croissance des couches de Platine sur le Cuivre en 3D

D'après ce schéma, nous pouvons observer la présence des lacunes où le substrat est visible lorsqu'on regarde en dessus. Cela vient du fait que la croissance 3D a pris un temps beaucoup plus large avant que celle de Frank-Van der Merve commence.

III.3.2. Structure

Les résultats sur les études cristallines sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 6: Distances intercouches, distances interatomiques pour le système Pt-Cu

Couches	Distances intercouches [Å]	Distances interatomiques [Å]
4 ^{ème} couche	2.17	2.38
3 ^{ème} couche	2.21	2.46
2 ^{ème} couche	2.24	2.50
1 ^{ère} couche	2.23	2.61
substrat	2.19	2.38

La distance intercouche du substrat étant de l'ordre de 2.19Å, on a plutôt des valeurs qui tendent vers 2.26Å (pour celle du Platine). Il y a donc élargissement des couches (2.19Å à 2.24Å) puis diminution petit à petit (2.24Å à 2.17Å). Pour la distance interatomique, la

variance des résultats est la même : d'abord gonflement (2.38Å qui tend vers 2.61Å) puis compression (2.61Å à 2.38Å).

La figure 28 montre les différentes structures cristallines qui apparaissent au niveau des trois premières couches de Platine.

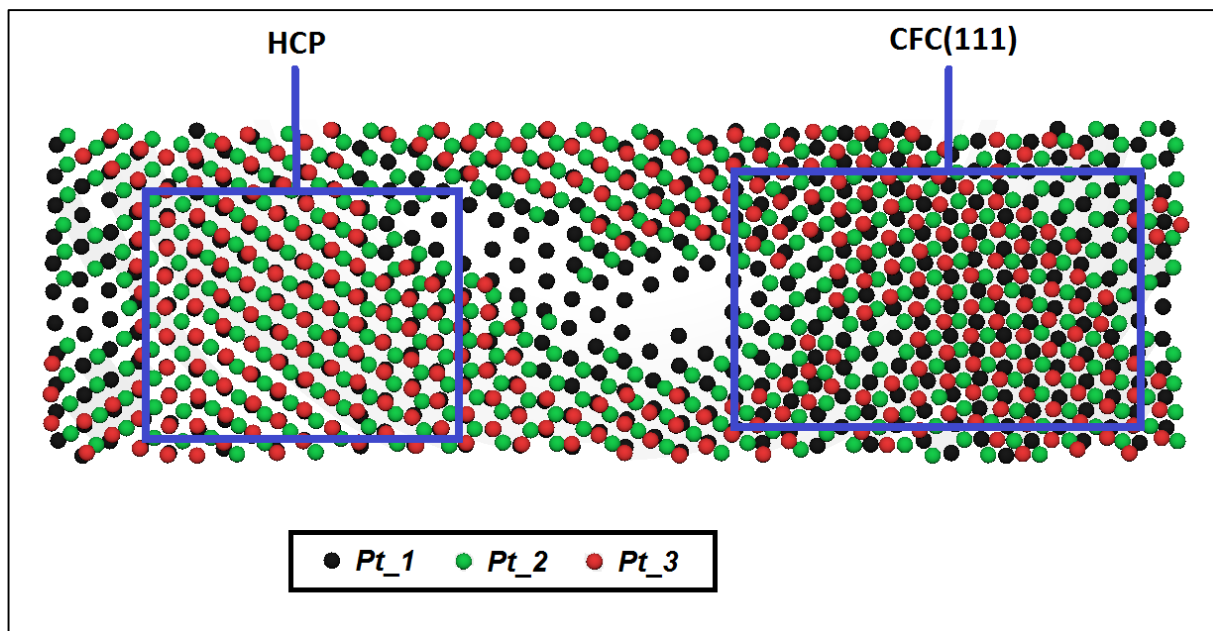


Figure 28: *Vue de dessus des trois premières couches
Pt₁ : Atome de Platine dans la 1^{ère} couche d'adatoms
Pt₂ : Atome de Platine dans la 2^{ème} couche d'adatoms
Pt₃ : Atome de Platine dans la 3^{ème} couche d'adatoms*

Nous pouvons constater que le taux de pourcentage des deux structures sont à peu près les mêmes. Malgré ce fait, les atomes ont toujours tendance à adapter une structure HCP.

III.4. Comparaison des résultats dans chaque système

Tableau 7: Taux de remplissage des couches des deux systèmes

couches	Taux de remplissage des couches [%]	
	Pt-Pt	Pt-Cu
5 ^{ème} couche	41.75	58.25
4 ^{ème} couche	75.50	77.25
3 ^{ème} couche	91.75	80.50
2 ^{ème} couche	94.00	80.75
1 ^{ère} couche	94.25	83.75

La croissance sur les couvertures des couches pour les deux systèmes sont à peu près la même : un mode Frank-Van der Merve (2D) qui tend vers Volmer-Weber (3D) malgré une différence sur le taux de recouvrement des trois premières couches (environ 10%) et sur la vitesse de croissance sur la première couche. En effet, les nombres d'atomes de Platine qui remplissent entièrement une couche sont inférieurs à ceux du Cuivre (substrat) puisque le paramètre de maille de Platine est supérieur à celui du Cuivre ($3.92\text{Å} > 3.61\text{Å}$). Par conséquent, le taux de remplissage n'atteindra pas 100% même si la couche est entièrement remplie (pas de lacune).

Tableau 8: Distances intercouches et interatomiques pour les deux systèmes

Couches	Distances intercouches		Distances interatomiques	
	Pt-Pt	Pt-Cu	Pt-Pt	Pt-Cu
4 ^{ème} couche	2.21	2.17	2.34	2.38
3 ^{ème} couche	2.33	2.21	2.37	2.46
2 ^{ème} couche	2.28	2.24	2.43	2.50
1 ^{ère} couche	2.30	2.23	2.38	2.61
substrat	2.27	2.19	2.52	2.38

Il y a une différence de 0.04 à 0.23Å sur les distances d'après ce tableau. La nature du substrat rapporte des modifications sur le dépôt des couches de Platine. Mais au fur et à mesure que ce dépôt augmente, les différences entre les valeurs d'espacement des couches décroît (0.13Å à 0.04Å) de même pour celles des atomes (0.23Å à 0.04Å).

Nous pouvons donc en tirer que la structure et la croissance des premières couches déposées sur le Platine et le Cuivre présentent des différences. Mais lorsqu'on s'éloigne du substrat, ces différences décroissent.

Conclusion générale

Par la méthode de simulation de la Dynamique Moléculaire, nous avons pu étudier la croissance et les structures des couches de Platine sur les substrats de Platine et Cuivre orientés dans un plan (111). Le but était de comparer les résultats obtenus afin de déterminer si l'on peut utiliser un alliage du Cuivre avec le Platine plutôt que d'utiliser un objet en Platine pur vu l'incroyable prix de ce dernier.

Lors de cette étude, nous avons pu constater tous les résultats distants aux premiers dépôts mais se rapprochant après quelques dépôts de plus pour les mêmes paramètres initiaux (température, fréquence, angle de déposition...). En d'autres termes, la simulation a montré que les atomes déposés sur le substrat cherchent d'abord à accorder leurs paramètres de mailles avec les atomes du substrat. Lorsqu'on s'éloigne de ce substrat, les atomes déposés commencent à adopter leurs propres paramètres de maille. On peut dire alors que ces paramètres jouent un rôle important dans la détermination des structures et orientations des couches.

La Dynamique Moléculaire et la méthode de Monte Carlo sont les deux grandes catégories de la simulation classique. Le choix de la Dynamique Moléculaire repose sur le fait que cette simulation fournit directement des données de nature dynamique, par exemple les coefficients de transports, qui sont évaluées à partir du déplacement moyen des particules. En effet, les atomes arrivent un à un sur le substrat avec des vitesses d'incidence qui les font enfoncer dans le substrat. De plus, cette méthode peut fournir les natures du mouvement des particules contrairement à la simulation Monte Carlo où les atomes sont déjà déposés sur le substrat sous forme de couches pleines. Par contre, la méthode de Monte Carlo est moins coûteuse en temps de calcul car elle ne nécessite pas le calcul des forces qui agissent sur les particules et reste particulièrement adaptée à l'étude des systèmes en équilibre. Notons que le principe de cette méthode consiste à générer un grand nombre de configurations du système et faire le calcul des grandeurs physiques voulues en faisant la moyenne sur toutes ces configurations. Elle utilise donc la moyenne d'ensembles pour effectuer l'estimation des variables à étudier. La méthode de Dynamique Moléculaire et la méthode Monte Carlo constituent les deux grandes catégories de la simulation numérique classique, le choix se pose sur la nature des informations que l'on souhaite obtenir.

REFERENCES

- [1] D. OUARDA, 2007, Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique, Mémoire, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE.
- [2] Y. JIANG, 1992, Pulvérisation Cathodique assistée par ordinateur, Université de Paris–Sud Centre d'ORSAY.
- [3] S.Abed, 2005, Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse, Université de Constantine.
- [4] D. RANDRIANASOLOHARISOA, 2006, Etude de la croissance et de la structure de $Fe_x Ni_{1-x}$ déposé sur un substrat Cu(111), Thèse de Doctorat, Université d'Antananarivo.
- [5] T. ANDRIAMIHARINTSOA, 2010, Simulation numérique d'un alliage de $Pt_{0.5} Ni_{0.5}/Ni(111)$ par la Dynamique Moléculaire, Mémoire, Université d'Antananarivo.
- [6] N. ANDRIAMBELAZA, 2010, Simulation numérique par la méthode Monte Carlo d'un alliage de $Pt_{0.5} Ni_{0.5}/Ni(111)$, Mémoire, Université d'Antananarivo.
- [7] Ablation laser, <http://www.andor.com/learning-academy/laser-plume-ablation-an-overview-of-andor-s-solutions-for-lpa>
- [8] Méthode CVD,
http://olivier.albenge.pagesperso-orange.fr/page_site/Site_mat/cm/cm_cvd_1.htm
- [9] Procédé sol-gel, <https://rescoll.fr/blog/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf>
- [10] L. C. KLEIN, 1993, Sol gel optics processing and application, The State University of New Jersey.
- [11] Spectroscopie d'électron Auger,
http://iramis cea.fr/Phoce/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=2058
- [12] D. Z. LIAO, 1992, LEED and RHEED Studies of Cu(110), West Virginia University
- [13] La cristallographie, http://cours-geosciences.univ-lille1.fr/cours/cours_mineralogie/apprendre/seance01.htm
- [14] A. RASKIN, 2012, Structure des métaux, des alliages et des céramiques, Société Francophone des Biomatériaux.
- [15] Eléments de la cristallographie.
<http://deuns.chez.com/sciences/cristallo/cristallo1.html>
- [16] Mécanisme de croissance, <http://thesestm.free.fr/ch1/thCHAP1-2.htm>

- [17] J. MOUETTE, 2002, Physique des Surfaces et des Interfaces, d'après le cours d'Elisabeth CHARLAIX.
- [18] C. BECQUART, M. PEREZ, 2009, Dynamique moléculaire appliquée aux matériaux, École nationale supérieure de Chimie de Lille, Laboratoire de métallurgie physique et génie des matériaux.
- [19] M. PIERRE GAIGEOT, 2008, Introduction aux méthodes de modélisation numérique de la matière condensée, Université d'Evry val d'Essonne.
- [20] P. VIOT, 2015, Simulation Numérique en Physique Statistique, Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée, 75252 Paris Cedex 05.
- [21] P. LUCASSON, A. LUCASSON, 1963, Fonctions de potentiel interatomiques déduites d'énergies seuil de déplacements, Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences d'Orsay.
- [22] X. W. ZHOU, *et al*, 2001, Atomic Scale Structure of sputtered Metal Multilayers. Department of Material Sciences and Engineering, University of Virginia, Recording Head Operation, Seagate Technology, University of Oxford, University of Wisconsin.

Titre : « Etude de la croissance et de la structure du Platine par la Dynamique Moléculaire »

Résumé :

Ce travail est centré sur l'utilisation de la méthode de simulation Dynamique Moléculaire pour l'étude de la croissance et de la structure cristalline du Platine sur deux substrats orientés (111) : le Platine et le Cuivre. Les caractéristiques des systèmes ont été étudiées avec les mêmes paramètres. Ce manuscrit est divisé en trois parties : d'abord l'étude des couches minces, ensuite les notions essentielles sur les méthodes utilisées en simulation numérique classique ainsi qu'une présentation du potentiel EAM, et enfin l'étude par la simulation. Les résultats obtenus ont montré l'importance du paramètre de maille dans la détermination des structures des couches d'atomes déposées. Ces derniers adoptent d'abord les paramètres du substrat avant d'utiliser leur propre paramètre après quelques dépositions. Cette simulation nécessite la connaissance d'un potentiel régnant entre les atomes de même espèce ou de différentes espèces, d'où l'utilisation du formalisme EAM.

Mots clés : couches minces, Dynamique Moléculaire, Platine, Cuivre, EAM.

Summary :

This work focuses on the use of Molecular Dynamics simulation method for studying the growth and crystal structure of platinum on both substrates oriented (111): Platinum and Copper. System characteristics have been studied with the same parameters. This manuscript is divided into three parts: first the study of thin films, then the essential concepts of the methods used in conventional digital simulation and a presentation of EAM potential, and finally the study by numerical simulation. The results showed the importance of the mesh parameter in determining the structures of atoms deposited layers. These first adopt the substrate parameters before using their own parameter after some depositions. This simulation requires knowledge of a potential existing between the atoms of the same species and different species. Therefore, the EAM formalism is used.

Keywords: thin films, molecular dynamics, Platinum, Copper, EAM.

Encadreurs : LAHATRA RAZAFINDRAMISA Fils,
Professeur Titulaire

RANDRIANASOLOHARISOA Dimbimalala,
Maître de Conférences

ANDRIANAIVONTSEHENO Heriniaina
+261 33 02 917 05
herykely26@yahoo.fr