

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR
HFAIEDH NOUREDDINE

NATURE DES FORCES D'INTERACTION ENTRE LES CRISTALLITES D'UNE
COUCHE MINCE D'Au SUR UN SUBSTRAT (100) KCl

MARS 1995

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

REMERCIEMENTS

En premier lieu j'adresse mes remerciements à mon directeur, M.Jean-Claude ZANGHI, pour ses conseils judicieux et le support continu ainsi que sa grande disponibilité que j'ai obtenu tout au long de la réalisation de ce travail.

Je remercie également le directeur du département de physique de l'UQAM, M.Elie Boridy pour son soutien financier et son support moral. De plus je remercie mes collaborateurs et mes amis Essid Mourad, Guerchi Driss et Carlos Robado.

Puis finalement je remercie particulièrement ma femme Nayla Bennani pour son support moral (important); merci également à ma famille.

RÉSUMÉ

L'étude expérimentale des fonctions de distribution radiales $g(r)$, révèle une mobilité des cristallites due à la présence de forces répulsives à courte distance. En conséquence, le présent travail traite les interactions entre cristallites ainsi que leur nature lors d'une coalescence dynamique, et ceci dans le but d'une meilleure compréhension du mécanisme de formation des couches minces.

Une évaluation numérique nous montre que ces forces sont de l'ordre de 10^{-7} dyne pour deux cristallites mis en contact. Ainsi, après examen de ces interactions et de leurs origines possibles, nous avons été amené à proposer une origine élastique due au champ de déformation induit par les cristallites sur le substrat. Ce champ de déformation est responsable de l'existence de forces répulsives entre cristallites.

TABLES DES MATIÈRES

| | |
|--|-----------|
| REMERCIEMENT | i |
| RÉSUMÉ | ii |
| LISTE DES FIGURES..... | vi |
| LISTE DES TABLEAUX..... | viii |
| LISTE DES ABRÉVIATIONS..... | ix |
| LISTE DES SYMBOLES..... | x |
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE I | |
| FORCES D'INTERACTION ENTRE LES CRYSTALLITES D'UNE | |
| COUCHE MINCE DÉPOSÉE SUR UN SUBSTRAT | 13 |
| 1.1 Forces d'interaction liées aux propriétés physiques du couple | |
| dépôt-substrat | 13 |
| 1.1.1 Forces d'interaction d'origine électromagnétique | 16 |
| 1.1.2 Forces d'interaction d'origine electrostatique..... | 21 |
| 1.1.3 Forces d'interaction d'origine élastique | 23 |
| 1.2 Forces d'interaction créées par un agent extérieur au couple | |
| dépôt-substrat | 27 |
| 1.2.1 Forces d'interaction d'origine électromagnétique dues au champ | |
| électrique lié à un éclairement du couple dépôt-substrat..... | 27 |
| 1.2.2 Forces d'interaction dues à un champ électrique unidimensionnel | 29 |
| 1.2.3 Forces d'interaction électrostatiques entre cristallites chargés | 30 |
| 1.3Discussion | 31 |

| | |
|--|-----------|
| CHAPITRE II | |
| ANALYSE DU MODÈLE ÉLASTIQUE..... | 35 |
| 2.1 Analyse des différents modèles élastiques..... | 35 |
| 2.1.1 Modèle élastique de Cabrera N..... | 36 |
| 2.1.2 Modèle élastique de Stoop L.C.A. et Van der Merwe J.H..... | 41 |
| 2.1.2.1 Description du modèle..... | 41 |
| 2.1.2.2 Équations gouvernant ce modèle et leur solution..... | 44 |
| 2.1.2.3 Interaction entre cristallites..... | 47 |
| 2.1.3 Modèle élastique de Zanghi J.C..... | 49 |
| 2.1.3.1 Hypothèses de base du modèle..... | 49 |
| 2.1.3.2 Calcul des différents termes du tenseur des contraintes et des déplacements correspondant..... | 51 |
| 2.1.3.3 Forces d'interaction entre cristallites dues au recouvrement de champs de déformation induits par les cristallites dans le substrat | 54 |
| 2.2Discussion | 57 |
| CHAPITRE III | |
| MÉTHODES D'ANALYSE ET RÉSULTATS..... | 59 |
| 3.1 Techniques expérimentales..... | 59 |
| 3.2 Analyse numérique des fonctions de distribution radiales obtenues expérimentalement | 62 |
| 3.2.1 Description de la méthode d'analyse..... | 62 |
| 3.2.2 Discussion | 65 |
| 3.3 Résultats..... | 67 |
| 3.3.1 Potentiel d'interaction entre cristallites | 67 |

| | |
|--|-----|
| 3.3.2 Force d'interaction intercristallites | 70 |
| 3.3.3 Discussion | 71 |
| 3.4 Conclusion | 71 |
| CHAPITRE IV | |
| DISCUSSION SUR L'ORIGINE DE LA FORCE D'INTERACTION ENTRE CRISTALLITES | 73 |
| 4.1 Origines possibles..... | 73 |
| 4.1.1 Origine électromagnétique | 73 |
| 4.1.2 Origine électrostatique..... | 74 |
| 4.1.3 Origine élastostatique..... | 75 |
| 4.2Discussion | 76 |
| 4.3 Conclusion | 76 |
| CONCLUSION | 78 |
| APPENDICE A | |
| SOLUTIONS DES ÉQUATIONS D'ÉQUILIBRE..... | 80 |
| APPENDICE B | |
| CALCUL DU POTENTIEL D'INTERACTION..... | 96 |
| BIBLIOGRAPHIE..... | 112 |

LISTE DES FIGURES

| Figure | Page |
|---|-------------|
| 1. Mécanismes de coalescence..... | 4 |
| 2. Force d'interaction entre cristallites d'Au de 40 Å de diamètre moyen en fonction de leur distance de séparation; cas de différents substrats (100) ... | 7 |
| 1.1 Forces d'interaction liées aux caractérisatiques du couple dépôt-substrat entre les cristallites d'une couche mince déposée sur un substrat..... | 14 |
| 1.2 Forces d'interaction entre cristallites d'une couche mince déposée sur un substrat provoquées par un agent extérieur au couple dépôt-substrat..... | 15 |
| 1.3 Images électriques d'une paire de cristallites déposée sur un substrat..... | 18 |
| 1.4 Notations utilisées dans le paragraphe 1.1.2..... | 22 |
| 1.5 Représentation schématique du cylindre élastique sous le cristallite | 26 |
| 2.1 Énergie interfaciale α_i d'un interface entre deux cristallites de paramètre a et b en fonction du paramètre $\beta = 2 \pi ((b - a) / (b + a)) (\lambda / \mu)$ | 39 |
| 2.2 Représentation schématique du dépôt et de son substrat et des forces d'interaction..... | 43 |
| 2.3 Représentation schématique de deux cristallites et de leur substrat..... | 46 |
| 2.4 Force d'interaction entre une paire de cristallites (en unité arbitraire) en fonction du nombre de couches élastiques prises en compte dans le modèle de Stoop L.C.A. et al., (d = nombre de couches élastiques à la partie supérieure du substrat, h = nombre de couches élastiques formant le dépôt) | 49 |
| 2.5 Représentation schématique de l'hypothèse de base utilisée dans le modèle élastique du paragraphe 2.1.3.1..... | 50 |
| 2.6 Représentation schématique du modèle utilisé..... | 57 |

| | | |
|-----|---|----|
| 3.1 | Micrographies électroniques de cristallites d'Au sur un substrat KCl après déposition à 290 K (a) et recuit du même dépôt à 390 K pendant 15 min (b)..... | 60 |
| 3.2 | Coordonnées bipolaires des cristallites (1,2,3)..... | 64 |
| 3.3 | $K_{BGY}(R, s)$ en fonction de s pour $R = 150 \text{ \AA}$ obtenue par l'ancienne méthode | 66 |
| 3.4 | $K_{BGY}(R, s)$ en fonction de s pour $R = 150 \text{ \AA}$ obtenue par la nouvelle méthode | 67 |
| 3.5 | Potentiel d'interaction u/kT entre cristallites en fonction de r en \AA | 69 |
| 3.6 | Fit du potentiel d'interaction théorique (fig. 3.5) exprimé en erg en fonction de r en cm | 69 |
| 3.7 | Force d'interaction répulsive entre une paire de cristallites d'Au sur (100)KCl en fonction de r en cm..... | 70 |

LISTE DES TABLEAUX

| Tableau | Page |
|---|-------------|
| 2.1 Évaluation numérique de l'interaction du déplacement radial avec le champ de contrainte d'un cristallite similaire..... | 56 |
| 3.1 Données expérimentales pour quelques fonctions de distribution radiales: Couple Au/(100)KCl | 61 |

LISTE DES ABRÉVIATIONS

| | |
|-------------|---|
| Ag | Argent |
| Au | Or |
| KCl | Chlorure de potassium |
| KI | Iodure de potassium |
| NaCl | Chlorure de sodium |
| LiF | Florure de lithium |
| BGY | Born, Green et Yvon |
| (111)Au | Plan d'accolement (111) du cristallite d'or |
| (100)Au | Plan d'accolement (100) du cristallite d'or |
| (100)KCl | Plan de clivage (100) de KCl |
| Au/(100)KCl | Dépôt d'Au sur le plan de clivage(100) du KCl |
| frep | Force répulsive |

LISTE DES SYMBOLES

| | |
|-----------------------|--|
| \AA | Angström (10^{-10} m) |
| A,B,C,D | Constantes réelles |
| A | Matrice |
| a_{ij} | Éléments de la matrice A |
| a_{par} | Largeur d'un cristallite (\AA) |
| a_{\perp} | Hauteur d'un cristallite (\AA) |
| c | Vitesse de la lumière (m/s) |
| D | Coefficient de diffusion des cristallites |
| d | Nombre de couches élastiques formant le dépôt |
| $\frac{dP}{dS}$ | Densité superficielle de moments dipolaires (C / m) |
| E_1, E_2, E_3 | Énergies associées à chacun des cristallites 1, 2 et 3 (J) |
| E_1^+, E_2^+, E_3^+ | Images des énergies par rapport au substrat sur lequel les trois cristallites reposent (J) |
| E | Énergie de déformation (J) |
| \vec{E}_j | Champ électrique instantané de direction \vec{u}_j (V / m) |
| E_e | Énergie totale (J) |
| eV_A | Travail de sortie des électrons des cristallites (J) |
| eV_S | Travail de sortie des électrons du substrat (J) |
| $F(x)$ | Forces d'interaction entre cristallites (dyne) |
| F_o | Force d'interaction liée aux oscillations électromagnétiques à $T = 0$ K (dyne) |

| | |
|----------------------|--|
| F_d | Force d'interaction d'origine électrostatique (dyne) |
| F_E | Force d'interaction liée à un champ électrostatique (dyne) |
| F_T | Force d'interaction liée au rayonnement d'équilibre thermodynamique (dyne) |
| f | Force tangentielle (dyne) |
| $g(r)$ | Fonction de distribution radiale |
| ΔG | Barrière d'activation (Kcal / mole) |
| H | Épaisseur (\AA) |
| h | Hauteur de la déformation élastique sous le cristallite (\AA) |
| \hbar | Constante de Planck / 2π |
| $I_{BGY}(R)$ | Intégrale de Born-Green-Yvon |
| i | Couches interfaciales entre les deux cristaux |
| $K_{BGY}(R,s)$ | Noyau de l'approximation de Born-Green-Yvon |
| k | Constante de Boltzman |
| O_m, O_n | Centre ponctuel des cristallites m et n |
| P_m | Dipôle électrique centré sur O_m (C) |
| P_n | Dipôle électrique centré sur O_n (C) |
| P_i | Moment dipolaire induit (C.m) |
| p | Pression induite par le champ de contrainte (Pa) |
| $P(r_1, \dots, r_N)$ | Probabilité de trouver les cristallites aux positions r_1, \dots, r_N |
| q_1, q_2 | Charge ponctuelle (C) |
| R, r, s, l | Distances séparant deux cristallites (\AA) |
| R | Constante des gaz parfaits |
| R_{indice} | Rayon d'une particule (\AA) |
| r | Nombre total des couches élastiques |

| | |
|----------------|---|
| r_0 | Rayon d'un cristallite de forme hémisphérique (\AA) |
| S | Surface de contact cristallite-substrat (cm^2) |
| S_j^r | Solution de l'équation caractéristique |
| T | Température utilisée au cours de l'expérience (K) |
| T_a | Température de recuit du couple dépôt-substrat (K) |
| T_s | Température du substrat lors de l'évaporation (K) |
| U | Energie potentiel du système (J) |
| U_1 | Énergie totale de deux cristallites identiques (J) |
| $u(r)$ | Potentiel d'interaction entre cristallites (erg) |
| u_r | Déplacement radial (\AA) (cm) |
| $u(r_{ij})$ | Potentiel d'interaction entre une paire de cristallite se trouvant aux points r_i et r_j |
| $u'(r)$ | Dérivée du potentiel par rapport à r |
| V | Volume d'un cristallite (cm^3) |
| v | Potentiel de contact (V) |
| $\chi_{i,n}^r$ | Déplacement résultant |
| ΔV | Variation de volume du cylindre élastique formé sous le cristallite |
| α | Énergie superficielle (J / cm^2) |
| α_0 | Énergie superficielle d'une surface libre (J / cm^2) |
| α_i | Énergie interfaciale (J / cm^2) |
| α_{ij} | Composante du tenseur de polarisabilité |
| λ | Constante élastique |
| ν | Module de Poisson |
| τ | Contrainte de cisaillement (Pa) |
| ξ | Éclairement normal au plan de la couche (W / cm^2) |

| | |
|--------------------------------------|---|
| δ | Facteur d'efficacité de choc |
| ρ_0 | Nombre de cristallites par unité de surface (densité) (cris./ cm ²) |
| ω | Fréquence (Hz) |
| Ω | Erreur sur le potentiel d'interaction intercristallites |
| μ_a | Module de cisaillement du substrat (dyne / cm ²) |
| ϵ_0 | Permitivité du vide (F / m) |
| μ | Module de cisaillement du solide (dyne / cm ²) |
| μ_i | Rigidité des liaisons élastiques (dyne / cm ²) |
| ϵ | Déformation à l'équilibre |
| ϵ_d | Permitivité relative complexe d'un cristallite (F / m) |
| ϵ_{min} | Déformation pour un minimum d'énergie de la couche (\AA) |
| γ | Rapport $a_{\text{par}} / a_{\perp}$ |
| $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ | Tenseurs de contraintes dans les directions x, y, z |
| σ_{ij} | Champ de contrainte |
| $\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$ | Tension normale selon les directions x, y, z |
| Δ | Dilatation |
| ∇^2 | Opérateur de Laplace |
| $\xi_{i,n}^r$ | Déplacement relatif exprimé en unité de a |

INTRODUCTION

La condensation d'une vapeur métallique sur solide amorphe ou cristallin et l'évolution de ce condensat, pendant et après le dépôt, ont, dans ces dernières décennies, fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux. Les premiers travaux^{1, 2, 3} ont été réalisés par Faure (1970), qui par une mise en vibration du substrat, a donné un ordre de grandeur des forces de liaison dépôt-substrat. La condensation de films minces est un cas très spécial d'une grande classe de processus hétérogènes. D'importantes recherches théoriques ont permis de nets progrès dans notre compréhension de la formation des couches minces, tout au moins à son début.

L'accolement régulier de deux espèces cristallines différentes est un phénomène bien connu des minéralogistes. Avec la réalisation expérimentale d'accolements réguliers, on contribue d'une manière décisive à une théorie géométrique cohérente, théorie rattachant le phénomène, au même titre que les macles, au corps de doctrine de la théorie réticulaire des cristaux de Haüy, Bravais et Mallard. C'est à Friedel (1926) que l'on doit cette synthèse dans ses " Leçons de Cristallographie " publiées en 1926. Les bases expérimentales sont celles établies par Royer (1928) dans sa thèse. Grâce aux données alors récentes de la radiocristallographie, Royer était en mesure d'interpréter un grand nombre de séries d'exemples d'accolements mutuels. Sa manière claire

d'apporter les preuves expérimentales s'imposa immédiatement, comme d'ailleurs le terme générique d'épitaxie qu'il introduisit d'une façon heureuse.

Le terme épitaxie s'est non seulement fixé dans la langue scientifique mais encore est-il entré ces dernières années dans la vie de tous les jours du fait que la plupart des composants de l'électronique des solides sont préparés par croissance épitaxique. L'usage est devenu tel que les techniciens et les amateurs les accompagnant, se contentent de l'appeler par son petit nom "épi".

Jusqu'aux années 50, des travaux importants sur l'épitaxie ont consolidé les vues de Royer, travaux expérimentaux dont l'interprétation des résultats nécessitait des connaissances plus précises des structures cristallines des espèces en jeu. Les travaux les plus marquants dans ce sens sont ceux de Bunn (1933), Neuhaus (1950), Seifert (1953), Hocart et al. (1949) et Monier (1954 a,b,c,d). Les moyens d'étude utilisés par ces auteurs concernaient d'une part le dépôt épitaxique à partir de solutions ou par sublimation à l'atmosphère ambiante, d'autre part l'étude des dépôts, soit par microscopie optique, soit par diffraction des rayons X, c'est-à-dire les moyens classiques des cristallographes.

La société française de Minéralogie et de Cristallographie pouvait constater (Monier, Bull. Soc. fr. Min. Crist. , vol. 77, 1954) que sa contribution était fondamentale dans la connaissance du phénomène de l'épitaxie.

Les méthodes d'analyse des systèmes épitaxiques se sont perfectionnées et multipliées ces dernières années. Classiquement, on se contentait d'observer l'orientation mutuelle des cristaux à l'aide du microscope polarisant et de la diffraction des rayons X. Aujourd'hui on utilise d'autres méthodes et en particulier celles qui permettent d'opérer *in situ*, c'est-à-dire pendant la croissance épitaxique; elles apportent un grand nombre de renseignements pour comprendre les mécanismes de l'épitaxie.

Un premier moyen d'étude constitue la microscopie électronique, qui avec son progrès rapide, aussi les techniques du vide, puis de l'ultra-vide, ont permis un développement dans l'étude des couches minces. Le microscope électronique se prête également à

l'étude *in situ* de l'épitaxie (Basset, 1962), les dépôts peuvent être réalisés pendant l'observation.

Avant d'examiner les différentes conceptions en matière de coalescence des couches métalliques très minces, déposées par évaporation thermique, nous décrirons succinctement les étapes de la formation d'un film métallique ainsi déposé. Nous pourrons ainsi mieux situer dans le cours de cette formation l'apparition des couches très minces et leur évolution par coalescence, et de cette façon mieux cerner le problème que nous nous posons. Pour plus de clarté, nous distinguerons dans cette formation, cinq phases :

a) La première appelée nucléation commence avec la formation de noyaux de condensation de la phase de vapeur sur des puits d'énergies de la surface du support appelés sites d'absorption. Les atomes incidents qui, dans leur bref temps de séjour sur ce support, atteignent l'un de ces sites, perdent de l'énergie et ne peuvent plus désorber. Ils forment des adatomes mobiles sur le support. Leur accumulation en un site, amorce la formation d'un germe qui, à partir d'une certaine taille, dépendant du support et de sa température, ne se désagrège que difficilement. Il y a alors passage du germe critique au noyau stable. Le nombre de ces noyaux atteint une limite et la nucléation s'arrête lorsque les aires de capture entourant chaque noyau couvrent la totalité;

b) Au stade suivant, on observe un grossissement de ces noyaux sans augmentation de leur nombre. Ceux-ci se nourrissent d'atomes incidents et d'adatomes diffusant sur le support. À la fin de cette phase, le dépôt présente une structure granulaire, les cristallites ayant un contour régulier approximativement circulaire;

c) Dans la troisième partie, ces cristallites opèrent des fusions formant des îlots au contour irrégulier, dont le nombre diminue en même temps que leur taille augmente. La structure devient insulaire;

d) Dans la phase suivante, on assiste au pontage des îlots qui se lient les uns aux autres par des étranglements délimitant des lacunes. La couche est alors dite lacunaire. Si le dépôt se poursuit, on observe, dans une cinquième phase, le comblement progressif des lacunes. Au terme de celle-ci le dépôt se présente comme un film continu.

L'étude que nous entreprenons ici ne s'intéresse qu'au passage de la structure granulaire à la structure insulaire.

Jusqu'à maintenant, nous avons discuté seulement de la formation des cristallites. Mais il y a aussi un phénomène important, la coalescence, qui tend à faire diminuer la densité de cristallites.

Dépendamment des conditions expérimentales du dépôt, l'un ou l'autre de ces mécanismes (fig. 1) sera prédominant. Dépendamment de la température du substrat et des énergies de surface, la croissance des cristallites peut avoir lieu avec ou sans déplacement de ceux-ci. Ce dernier processus (fig. 1a) correspond à une agglomération par croissance. Si l'on augmente la température du substrat, les cristallites montrent un "Liquid-Like-Behaviour" et les deux cristallites coalescent pour n'en former qu'un seul.

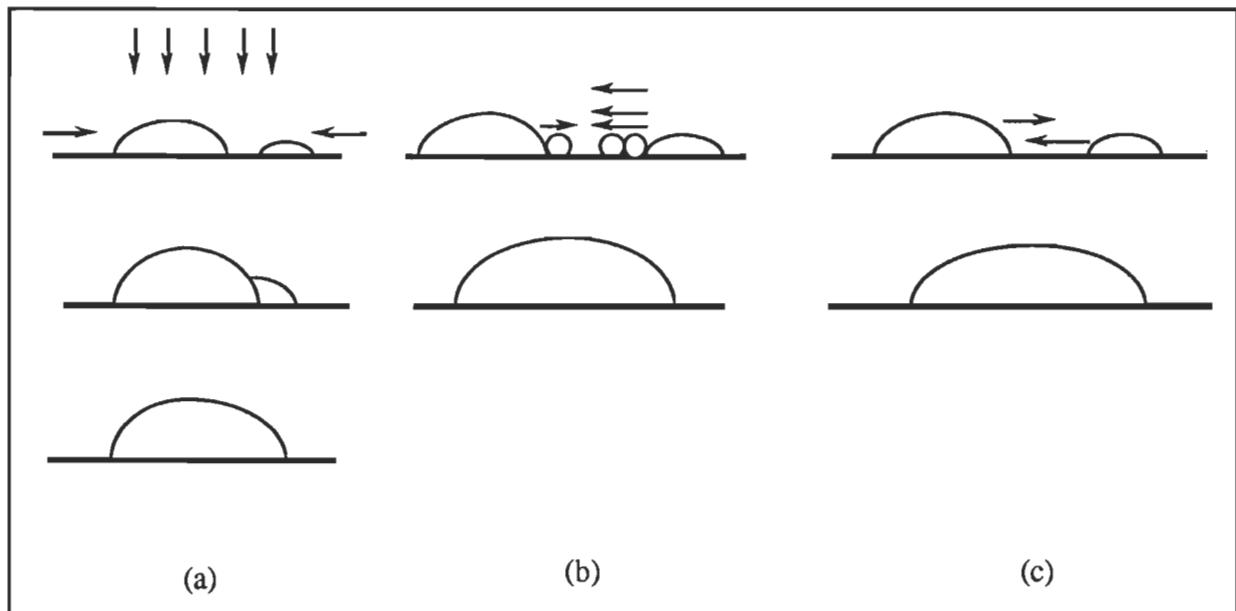


Figure 1 Mécanismes de coalescence :

- a) Par croissance
- b) Par mûrissement d'Ostwald
- c) Par mobilité des cristallites

L'influence de ce processus sur la densité de cristallites a été prise en compte dans toutes les théories récentes, dans le but d'expliquer le maximum observé sur les fonctions de densité de cristallites en fonction du temps. Un autre phénomène décrivant ce processus est celui du mûrissement d'Ostwald. Du fait de la différence de la tension de vapeur, un gros cristallite peut se développer au dépend d'un petit, jusqu'à ce que le plus petit ait complètement disparu (fig. 1b). Ce processus est probablement important lors de recuit à hautes températures du couple dépôt-substrat. Une théorie complète de ce processus a été donnée par Chakraverty B.K⁴.

Le troisième mécanisme, de loin le plus important dans la formation des couches minces est la coalescence par déplacement des cristallites (fig. 1c). Ce processus a été suggéré pour la première fois par Skofronic J.G.(1967), et a été étudié dans le détail par Kern R. et ses collaborateurs^{11,12,15}. Concernant ce dernier mécanisme, Métois J.J.¹⁵, a démontré le caractère dynamique de cette coalescence pour des températures modérées.

Certains auteurs ont montré que le phénomène de coalescence observé n'est pas attribuable à une croissance homothétique des grains à partir des adatomes mobiles sur le support mais à une migration de cristallites, et ceci au moyen d'un éclairement des couches déposées, pendant leur formation ou plusieurs heures après.

Alors, la comparaison de l'amplitude du phénomène observé pour des éclairages, pendant et après cette formation, avait permis de montrer le caractère dynamique de cette coalescence.

La mobilité des adatomes et leur nombre étant très réduits plusieurs heures après la projection, avait permis de conclure que la coalescence résulte d'une migration des cristallites. Les différents processus par lesquels peut se réaliser la coalescence dans des couches très minces:

- d'une part le grossissement des cristallites par capture d'adatomes peut entraîner leur jonction. Nous parlerons dans ce cas de coalescence statique,
- d'autre part, les cristallites peuvent migrer sur le support, se rencontrer et opérer leur fusion. La coalescence sera alors dite dynamique.

De ces deux processus cités, seul le premier fut longtemps considéré comme plausible et son étude peut s'inspirer des théories de la nucléation hétérogène et l'on atteint, à l'heure actuelle dans cette voie, un bon niveau de compréhension des mécanismes mis en jeu.

Le caractère dynamique présent jusqu'à la mise en épitaxie du dépôt sur son substrat , a été démontré indépendamment par Zanghi J.C.²⁴, par l'analyse des fonctions de distribution radiales lors de recuits à basses températures du dépôt-substrat. Après recuit, les fonctions évoluent vers des distributions stationnaires. L'analyse théorique de ces fonctions met en relief des interactions répulsives entre cristallites, dont la résultante n'a jamais été jusqu'à maintenant prise en compte dans les différents processus de formation des couches minces.

Le phénomène de coalescence dynamique entre cristallites peut se concevoir ainsi. La fréquence de rencontre de deux cristallites mobiles doit être proportionnelle selon la théorie de collisions binaires à $\delta D \rho^2$ où D est le coefficient de diffusion des cristallites et ρ leur nombre par unité de surface. δ un facteur d'efficacité spécifique à la coalescence par chocs intergranulaires, résultant d'une barrière d'activation qui doit être surmontée au cours du choc. Ce dernier s'avère être indépendant de la température et de la concentration ρ et il vaut environ 10^{-6} ¹⁵. L'origine physique du facteur δ est à rechercher soit dans les processus durant le choc ou ceux qui le suivent.

Zanghi et al.(1975) ont montré qu'un tel potentiel intercristallites existe et qu'il en résulte une force d'interaction répulsive entre cristallites de la forme:

$$F(x) = -\frac{1}{d} \left(\frac{dU}{dx} \right) = kd^2x^{-4} \quad (1)$$

avec $x = r/d$, d est le diamètre moyen des cristallites et r la distance intercristallites.

La figure 2 montre les résultats pour des cristallites (111)Au de diamètre moyen $d = 40$ Å sur différents substrats.

Ainsi, quelle que soit la nature de cette force répulsive entre cristallites, on sait que tous les chocs intercristallites ne peuvent pas être efficaces. Une barrière d'activation ΔG doit être surmontée au cours du choc:

$$\Delta G = \int_{x=1}^{x=\infty} F(x) dx = 4 k d^3 \quad (2)$$

soit selon les données de la figure 2 pour Au/KCl, ($k d^2 = 5 \times 10^{-7}$ dyne) $\rightarrow \Delta G = 2,4$ kcal mole⁻¹.

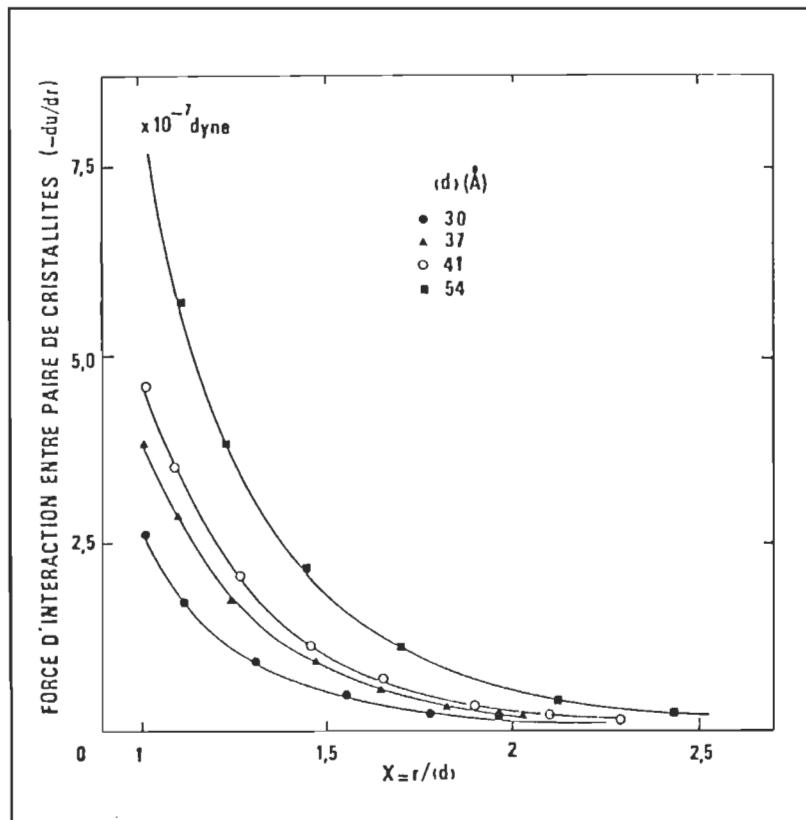


Figure 2 Force d'interaction entre cristallites d'Au de 40 Å de diamètre moyen en fonction de leur distance de séparation; cas de différents substrats (100) ²⁵

De cette activation résulte un facteur, considéré ici comme un facteur de réussite à l'acte de coalescence, $\delta = \exp(-\Delta G/RT) \approx 10^{-1}$ avec R qui est la constante des gaz parfaits et T la température du substrat (100 C), ce qui est grand par rapport au facteur trouvé expérimentalement 10^{-6} . Dans ce type de considérations, il manque cependant un facteur entropique devant décrire toutes les contingences d'orientation auxquelles doivent satisfaire deux cristallites (111)Au mobiles pour qu'ils puissent donner lieu à un cristallite d'orientation épitaxique (100)Au.

Quelle est la nature des forces agissant entre cristallites? L'allure mathématique de $F(x)$, rappelle une interaction entre dipôles d'intensité kd^2 portés par les cristallites. Selon la figure 2, on voit que les dipôles (kd^2) sont d'autant plus faibles que le substrat présente une cohésion plus élevée, ce qui suggère que les cristallites induisent des dipôles élastiques dans le substrat. Cabrera (1965) a montré que lorsque des cristallites sont accolés sur un substrat, il en résulte une déformation dans le dépôt et le substrat afin que les paramètres de l'épitaxie s'adaptent dans l'interface. Zanghi et al. (1975), de ce fait, partant des résultats de Cabrera (1965), ont donné une formulation en élasticité continue selon les propriétés élastiques des substrats.

Déjà, les phénomènes décrits, mobilité des cristallites et répulsion entre cristallites, ont été observés directement par Métois et al. (1977). Ces interactions, quelles que soient leurs origines, jouent vraisemblablement un rôle important sur certains des processus qui viennent d'être décrits.

Il faut mentionner qu'entre les années 1974 et 1978, il y a eu beaucoup d'études relatives au passage de la fonction de distribution radiale $g(r)$ mesurée expérimentalement au potentiel d'interaction entre cristallites $u(r)$. Par contre, entre 1978 et 1993 il n'y a eu aucun complément d'étude, mais les résultats expérimentaux obtenus entre 1974 et 1978 ont été utilisés sans vérification. Depuis 1993, tous ces calculs sont repris pour vérifier si l'ordre de grandeur des interactions entre cristallites était correcte.

L'articulation de notre travail sera basée sur la présence d'une mobilité importante des cristallites avant leur mise en épitaxie avec le substrat.

Une information importante est contenue dans les fonctions de distribution radiales $g(r)$ des cristallites sur leur substrat. On sait extraire de ces fonctions le potentiel d'interaction entre cristallites $u(r)$. Pour déterminer la fonction de distribution radiale, les coordonnées (x, y) des cristallites sont mesurées sur une surface de travail d'environ 10^{-6} cm^2 . Cette surface de travail est obtenue par microscopie électronique avec un agrandissement de 400.000. Les coordonnées des cristallites reproduites sur la micrographie électronique, sont repérées par un système de balayage électronique du plan sur lequel sont déposés les cristallites. Les informations obtenues sont ensuite traitées par un analyseur d'image pour déterminer les positions de chaque cristallite. Les échantillons qui ont été analysés par Zanghi en 1993, contenaient environ 500.000 cristallites, lui ont permis d'obtenir des fonctions de distribution radiales d'une grande précision comparées à celles analysées en 1974²⁴. Elles serviront de base à nos travaux de recherche.

L'approximation de l'équation de Born, Green et Yvon, à deux dimensions dans le cas des interactions isotropes a été exploitée pour extraire le potentiel d'interaction intercristallites $u(r)$ à partir des données expérimentales sur la fonction de distribution radiale $g(r)$ pour différentes densités.

Nous sommes alors amenés à chercher quels types de forces d'interaction entre cristallites peuvent réaliser ce qui vient d'être décrit.

À cet effet:

.Le CHAPITRE I, "Forces d'interaction entre cristallites d'une couche mince déposée sur un substrat", est une revue bibliographique de travaux relatifs aux interactions que l'on est en droit d'attendre entre les cristallites formant une couche mince.

.Le CHAPITRE II, "Analyse du modèle élastique", sera consacré à l'analyse des différents modèles élastiques.

.Le CHAPITRE III, "Méthodes d'analyse et résultats", présentera l'analyse numérique et les résultats expérimentaux obtenus dans le cas du couple Au/(100) KCl.

.Le CHAPITRE IV, "Discussion" sur l'origine de la force d'interaction entre cristallites.

1. Faure R. et Desrousseaux G., C.R.A.S. Paris Série B 270, 1970, 967-969.
2. Faure R., Thèse de Doctorat d'Université, Marseille, 1970.
3. Faure R., Carlan A., Crebassa J., Desrousseaux G. et Robrieux B., Thin Solid Films, 1972, 9, 329-339.
4. Chakraverty B.K., J. Phys. Chem. Solids, 1967, 28, 2401.
5. Basset G.A., Phil.Mag., 1958, 3, 1042.
6. Basset G.A., In Condensation Evaporation of Solids, Goldfinger, 1962, 599.
7. Bunn C.W., Proc.Roy.Soc., 1933, A 141, 567.
8. Cabrera N., Sur le processus de formation des couches minces et les déformations qui en résultent, Mem.Sci.Rev.Met., 1965, 62, 205.
9. Friedel G., Leçons de Cristallographie, 1926, Berger-Levrault (réédition Blanchard en 1966).
10. Hocart R. and Mathieu-Sicaud A., In Crystal Growth, 1949, Disc.Far.Soc.n° 5, 237.
11. Kern R. and Le Lay G., Journal de Physique, 1977, Collect. 4, Suppl. n° 17, 38.
12. Kern R., Masson A. and Métois J. J., Surface Sci., 1971, 27, 483.
13. Métois J. J., Gauch M., Masson A. and Kern R., Thin sol. Films, 1972, 11, 205.
14. Métois J. J., Heineman K. and Poppa H., Evidence of translations and relations of gold cristallites vacuum deposited on (111)MgO surfaces at room temperature, Phil. Mag., 1977, 35, 1413.
15. Métois J. J., Zanghi J. C., Erre R. and Kern R., Coalescence par chocs intergranulaire dans les couches minces, Thin Sol. Films., 1974, 22, 331.
16. Monier J. C., Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 1954 a, 77, 1029.
17. Monier J. C., Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 1954 b, 77, 1173.
18. Monier J. C., Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 1954 c, 77, 1315.
19. Monier J. C., Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 1954 d, 77, 1173, 1214-1220.
20. Neuhaus A., Fortsch. Min., 1950, 29, 136.
21. Royer L., Bull. Soc. fr. Minéral., Cristallgr., 1928, 51, 7.
22. Seifert H., Dans Structure and Properties of Solid Surfaces, ed. Gonier et Smith, The University of Chicago Press, 1953, 318-372.
23. Zanghi J. C., Gauch M., Métois J. J. and Masson A., Analysis of the Collective Behaviour of Evaporated Gold Nuclei: Modifications Induced by Electric Fields, Thin Sol. Films, 1976, 33, 193, 203.

24. Zanghi J. C., Métois J. J. and Kern R., Radial Distribution function of nuclei formed by condensation on a Clean Substrate, Phil. Mag., 1974, 29, 1213.
25. Zanghi J. C., Métois J. J. and Kern R., Elastic Interaction Between Small Nuclei, Surface Sci., 1975, 52, 556.
26. Skofronic J.G et Phillips W.B., J.Appl. Phys., 1967, 38, 4791.

CHAPITRE I

FORCES D'INTERACTION ENTRE LES CRYSTALLITES D'UNE COUCHE MINCE DÉPOSÉE SUR UN SUBSTRAT

Dans ce chapitre, nous donnerons une brève revue bibliographique de travaux relatifs aux forces d'interaction qui peuvent exister entre les cristallites d'une couche mince déposée sur un substrat.

Nous nous intéresserons d'abord aux forces d'interaction liées aux propriétés du système dépôt-sous-sol, puis aux forces d'interaction créées par un agent extérieur au couple dépôt-sous-sol. Les figures 1.1 et 1.2 donnent un aperçu de ces interactions et leurs origines.

1.1 Forces d'interaction liées aux propriétés physiques du couple dépôt-sous-sol

Dans ce paragraphe, nous présenterons des analyses théoriques dues à Derousseaux G.^{27,28} relatives aux forces d'interactions d'origine électromagnétique et électrique ainsi que celles de Stoop L.C.A. et Van der Merwe J.H.^{29,30} puis celles de Zanghi J.C.^{31,32} au sujet de forces d'interaction d'origine élastique.

Dans la première de ces théories, l'auteur, reprenant les calculs relatifs aux fluctuations électromagnétiques considère les cristallites comme uniformément polarisables. Leur polarité étant anisotrope, le champ électromagnétique induit des moments dipolaires

dont l'amplitude varie avec leur direction. En supposant l'équipartition de l'énergie électromagnétique dans le vide, et en assimilant les cristallites à des ellipsoïdes de révolution autour d'un axe normal au plan du substrat, il parvient à un traitement classique de l'interaction dipolaire.

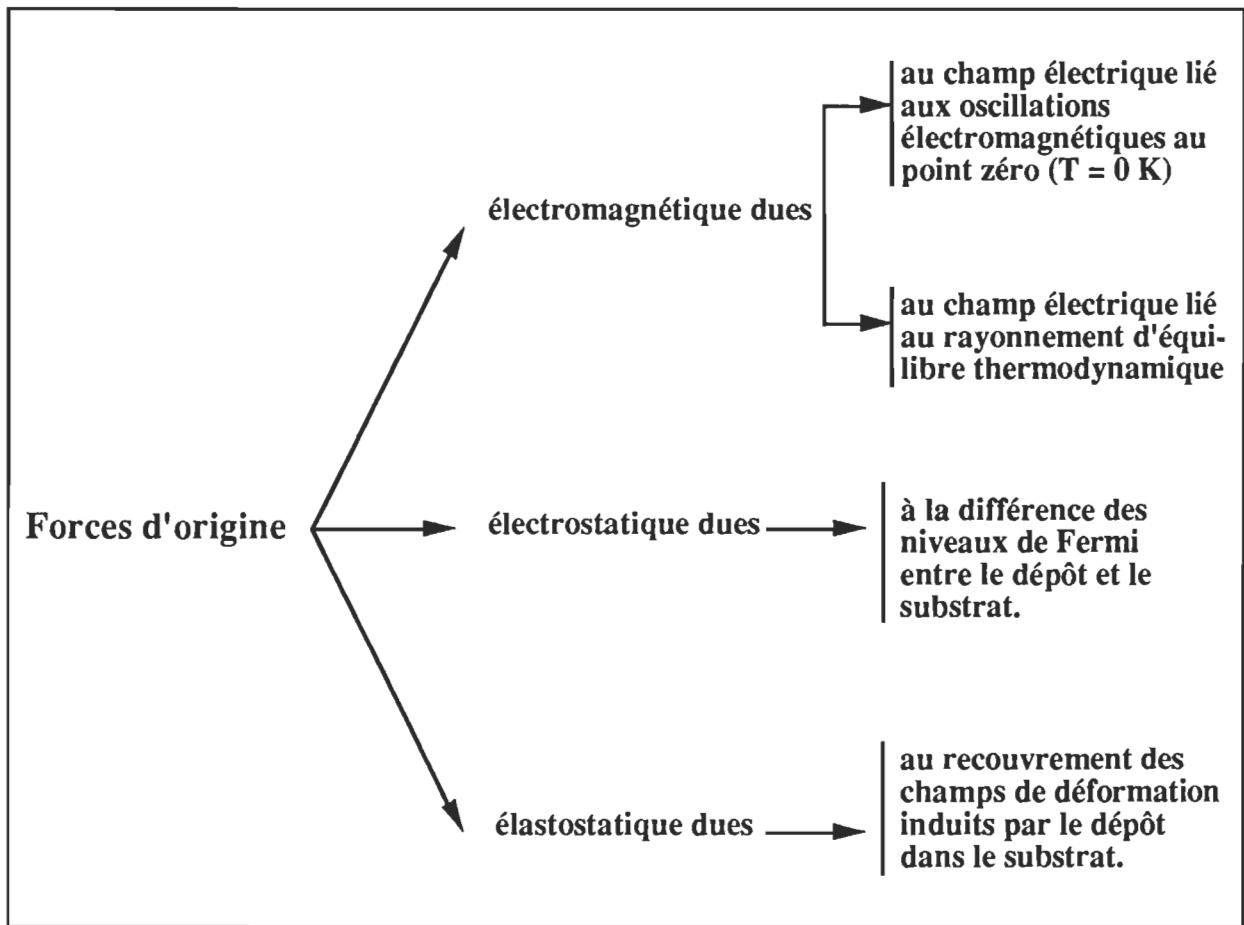


Figure 1.1 Forces d'interaction liées aux caractéristiques du couple dépôt-substrat entre les cristallites d'une couche mince déposée sur un substrat

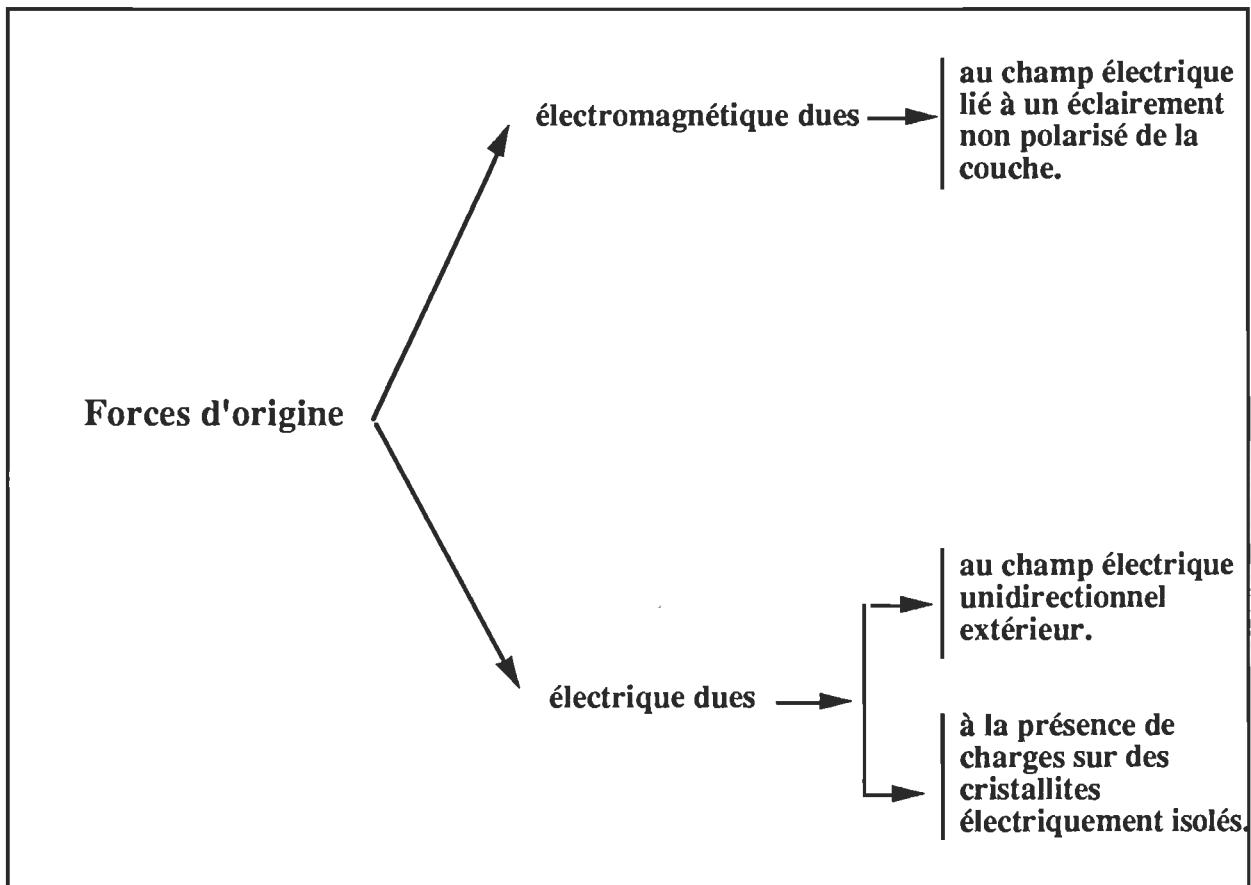


Figure 1.2 Forces d'interaction entre cristallites d'une couche mince déposée sur un substrat; provoquées par un agent extérieur au couple dépôt-substrat

Dans la seconde de ces théories, l'auteur évalue les forces d'interaction dues à la formation d'une double couche à l'interface dépôt-substrat en raison de la différence des travaux de sortie des électrons des matériaux constituant respectivement les cristallites et le substrat.

Quand à la troisième de ces théories, les auteurs considèrent que les interactions entre cristallites sont dues à un recouvrement de champs de déformation induits par les cristallites dans le substrat. Dans ce dernier cas, il s'agit donc d'interaction d'origine élastique via le substrat.

1.1.1 Forces d'interaction d'origine électromagnétique^(1,3,27,28)

Dans le vide interstiel que délimitent les cristallites, il existe, à toute température, une énergie électromagnétique dont la densité monochromatique s'exprime, compte tenu des deux directions de polarisation par :

$$\epsilon_0 E_\omega^2 = \frac{\omega^3 h}{2\pi^2 c^3} \coth \frac{h\omega}{2kT} = \frac{\omega^3 h}{\pi^2 c^3} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{(\text{Exp}[h\omega/kT] - 1)} \right\} , \quad (1.1)$$

où ϵ_0 , c , ω , k et T représentent respectivement, la permittivité du vide, la vitesse de la lumière, la fréquence, la constante de Boltzman et la température absolue du substrat lors de la mise en équilibre des cristallites.

Le premier terme entre crochets est lié aux oscillations nulles du champ, que met en évidence la théorie quantique de l'oscillateur harmonique. Quand au second, il donne l'énergie du rayonnement électromagnétique d'équilibre thermodynamique. L'ensemble représente la densité énergétique du champ fluctuant, présente à toute température, dans le vide interstiel de milieux en équilibre thermodynamique. Le caractère aléatoire de ce champ dans l'espace comme dans le temps, permet de considérer que toutes les orientations d'un espace tridimensionnel sont équiprobables et que sa valeur efficace dans les directions \vec{u}_1 , \vec{u}_2 et \vec{u}_3 vérifie la relation d'équipartition de l'énergie :

$$E_1 E_1^+ = E_2 E_2^+ = E_3 E_3^+ = \frac{E^2}{3} , \quad (1.2)$$

où E_1 , E_2 et E_3 sont les champs électriques associés à chacun des cristallites dans les trois directions respectives \vec{u}_1 , \vec{u}_2 et \vec{u}_3 . Alors que E_1^+ , E_2^+ et E_3^+ représentent leur images par rapport au substrat.

Ce champ électrique induit dans chaque cristallite les moments dipolaires :

$$\vec{P}_i = \alpha_{ij} \vec{E}_j , \quad (1.3)$$

où α_{ij} est la composante du tenseur de polarisabilité donnant le moment dipolaire induit dans la direction \vec{u}_i par le seul champ électrique instantané E_j de direction \vec{u}_j .

L'expression générale du tenseur de polarité s'écrit :

$$\alpha_{ij} = \epsilon_0 V \frac{\epsilon_d - 1}{1 + f_{ij}^+ (\epsilon_d - 1)} , \quad (1.4)$$

où V est le volume du cristallite et ϵ_d sa permittivité relative complexe.

L'expression de α_{ij} fait apparaître un nouveau terme tensoriel f_{ij}^+ qui est la somme de deux tenseurs. La composante f_{ij} du premier tenseur est le facteur dépolarisant qui exprime la réaction du milieu où un champ induit de dipôle \vec{P}_i ^{33,34}. La composante ρ_{ij} du second tenseur est un terme correctif^{43,44}, tenant compte de l'effet polarisant qu'a sur chaque cristallite la distribution dipolaire superficielle que constituent ceux qui l'entourent. Elle témoigne de l'influence qu'exerce sur une polarisation de direction \vec{u}_i une distribution superficielle de dipôles orientés suivant \vec{u}_j .

La polarisation que crée sur un cristallite le champ du moment dipolaire de son voisin, étant négligeable devant l'effet polarisant du champ fluctuant d'une part et du champ de la distribution dipolaire superficielle d'autre part, nous pouvons écrire l'énergie d'interaction de deux cristallites sous la forme :

$$W_{mn} = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{(\vec{P}_m \cdot \vec{P}_n)}{r^3} - 3 \frac{(\vec{P}_m \cdot \vec{r}_{mn})(\vec{P}_n \cdot \vec{r}_{mn})}{r^5} . \quad (1.5)$$

Les deux cristallites ayant même polarisabilité, on peut écrire, pour une direction E_θ de E formant avec \vec{r}_{mn} l'angle $\theta = (\vec{r}_{mn}, \vec{E}_\theta)$, l'énergie d'interaction comme suit.

$$W_{mn}(r)_\theta = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0 r_{mn}^3} P_\theta^2 (1 - 3 \cos^2 \theta) , \quad (1.6)$$

la force d'interaction est alors donnée par :

$$F(r)_\theta = - \left(\frac{\partial W_{mn}}{\partial r_{mn}} \right)_\theta = \frac{3}{4 \pi \epsilon_0 r_{mn}^4} P_\theta^2 (1 - 3 \cos^2 \theta) . \quad (1.7)$$

Cette interaction produit une force attractive. Le substrat ayant une influence notable sur la force calculée, nous devons tenir compte de cet effet. Derousseaux, prend en

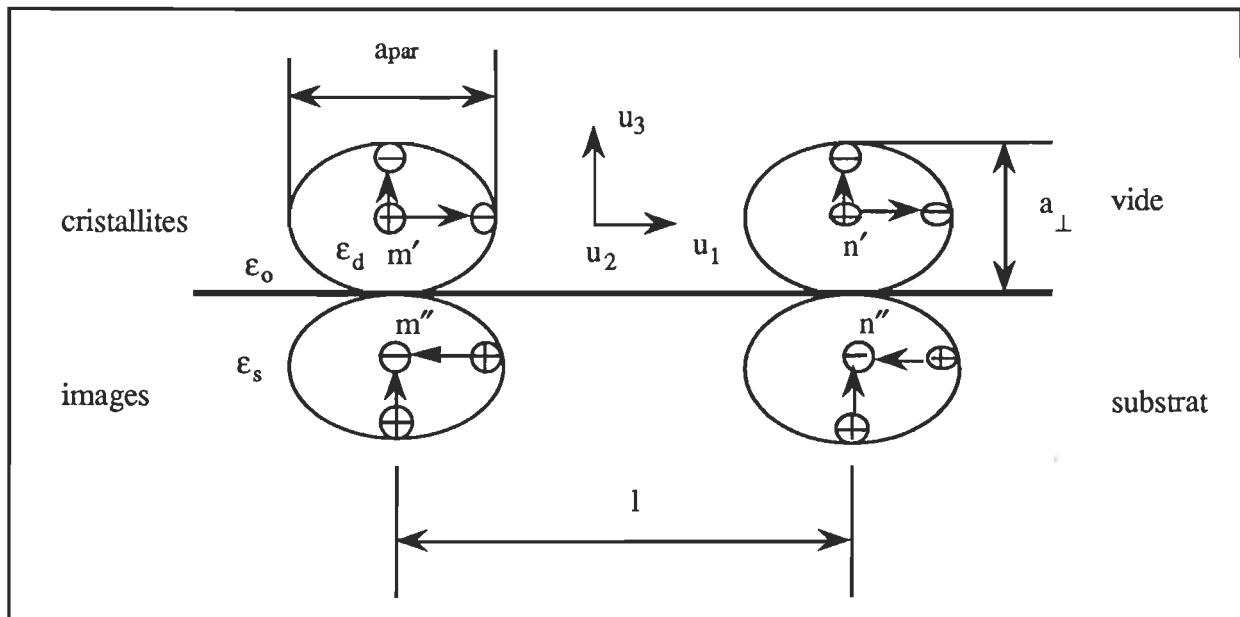


Figure 1.3 Images électriques d'une paire de cristallites déposée sur un substrat

considération les images électriques des dipôles induits par le champ électromagnétique "E". On voit en effet, que dans le cas de deux milieux formant un dioptre plan, le champ électrique d'une charge ponctuelle q_1 , dans le milieu 1 est influencé par le milieu 2. Il se comporte alors comme s'il existait dans 2 une charge q_2 symétrique de q_1 par rapport au plan limite et dont la valeur algébrique s'exprime par :

$$q_2 = - \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + \epsilon_1} q_1 = - A q_1 . \quad (1.8)$$

En utilisant ce théorème des images électriques, on obtient pour les composantes normales et tangentielle des dipôles du milieu 1, les images représentées dans le milieu 2 (fig. 1.3).

En considérant que les milieux 1 et 2 sont respectivement le vide et le substrat, nous pouvons écrire pour une fréquence ω :

$$A_\omega = \frac{\epsilon_s(\omega) - 1}{\epsilon_s(\omega) + 1} .$$

Pour tenir compte de ces images, nous devrions, avec les notations de la figure 1.3, exprimer la force F_{mn} par la relation vectorielle :

$$\vec{F}_{mn} = \vec{F}_{m'n'} + \vec{F}_{m''n'} + \vec{F}_{m'n''} + \vec{F}_{m''n''} .$$

Mais compte tenu de l'uniformité approximative des cristallites, nous pouvons écrire :

$$\frac{1}{2} (\vec{r}_{m'n''} + \vec{r}_{m''n'}) \approx \vec{r}_{m'n'} = \vec{r}_{m''n''} ,$$

et donc exprimer F_{mn} par l'expression

$$F_{mn} = F_{m'n'} + 2 F_{m'n''} \left(\frac{1}{(l^2 + a^2)^{1/2}} \right) + F_{m''n''} ,$$

ce qui permet à Derousseaux^{27,28} d'écrire pour F_{mn} , en désignant par A_R la partie réelle de A :

$$F_{mn} = - \frac{V^2 \epsilon_0}{4 \pi r^4} \int_0^\infty (G_{par}(\omega) H_{par}^2(\omega) - G_\perp(\omega) H_\perp^2(\omega)) E^2(\omega) d\omega , \quad (1.9)$$

où :

$$G_{par} = 1 - 2\beta A_R(\omega) + |A(\omega)|^2 , \quad (1.10)$$

$$G_{\perp} = 1 + 2\beta A_R(\omega) + |A(\omega)|^2 \quad , \quad (1.11)$$

$$H_{\text{par}} = \frac{\epsilon_d - 1}{1 + F_{\text{par}}^+(\epsilon_d - 1)} \quad , \quad (1.12)$$

$$H_{\perp} = \frac{\epsilon_d - 1}{1 + F_{\perp}^+(\epsilon_d - 1)} \quad . \quad (1.13)$$

Le terme répulsif ($1 + 2\beta A_R(\omega) + |A(\omega)|^2$) représente l'interaction des dipôles perpendiculaires au plan du substrat ; le terme attractif ($1 - 2\beta A_R(\omega) + |A(\omega)|^2$) celle de dipôles parallèles à ce plan. Ce dernier est la résultante des attractions dues aux composantes dipolaires suivant la direction de la ligne d'interaction et de la répulsion due à celles qui sont perpendiculaires à cette ligne.

Les équs. (1.1) et (1.9) nous permettent d'écrire :

$$F_{mn} = - \frac{r^{-4} V^2 \bar{h}}{4 \pi^3 c^3} \int_0^\infty (G_{\text{par}}(\omega) H_{\text{par}}^2(\omega) - G_{\perp}(\omega) H_{\perp}^2(\omega)) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{(\text{Exp}[\bar{h}\omega/kT] - 1)} \right) \omega^3 d\omega .$$

Cette force est la somme de deux termes :

. le premier :

$$F_o = - \frac{r^{-4} V^2 \bar{h}}{8 \pi^3 c^3} \int_0^\infty (G_{\text{par}}(\omega) H_{\text{par}}^2(\omega) - G_{\perp}(\omega) H_{\perp}^2(\omega)) \omega^3 d\omega , \quad (1.14)$$

est lié aux oscillations électromagnétiques au zéro ;

le deuxième :

$$F_T = - \frac{r^{-4} V^2 \bar{h}}{4 \pi^3 c^3} \int_0^\infty (G_{\text{par}}(\omega) H_{\text{par}}^2(\omega) - G_{\perp}(\omega) H_{\perp}^2(\omega)) \left(\frac{1}{(\text{Exp}[\bar{h}\omega/kT] - 1)} \right) \omega^3 d\omega , \quad (1.15)$$

qui dépend de la température T, représente la contribution de l'énergie électromagnétique liée au rayonnement d'équilibre thermodynamique.

Dans le cas de cristallites d'Ag sur une mince couche de carbone amorphe, l'application numérique des éqns. (1.14) et (1.15) donne^{27,28} :

$$\begin{aligned} F_o &= - 6,55 \cdot 10^{-9} \text{ dyne}, \\ F_T &= - 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ dyne}, \end{aligned}$$

pour :

$$a_{\text{par}} = 6 \cdot 10^{-7} \text{ cm};$$

$$\gamma = \frac{a_{\text{par}}}{a_{\perp}} = 1,05;$$

$$r = 8 \cdot 10^{-7} \text{ cm};$$

$$l (\text{distance moyenne entre cristallites}) = 10^{-6} \text{ cm} ;$$

$$T = 600 \text{ K} .$$

1.1.2 Forces d'interaction d'origine électrostatique

En raison de la différence des travaux de sortie des électrons des matériaux constituant respectivement les cristallites d'une couche métallique et leur substrat, un transfert électronique s'opère vers les matériaux dont les électrons de valence ont le niveau de Fermi le plus bas. Dans le cas d'une préparation de ces couches sous des pressions résiduelles de l'ordre de 10^{-12} torr, on peut considérer la formation d'une double couche homogène. On peut montrer que celle-ci détermine une répulsion entre les cristallites.

Si nous adoptons ici le même modèle que précédemment, schématisé sur la figure 1.4, il est possible d'écrire, considérant la densité superficielle $\frac{dp}{dS}$ des moments dipolaires que forme la double couche, la différence de potentiel de contact $v = V_S - V_A$:

$$v = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{dp}{dS} , \quad (1.16)$$

eV_A et eV_S désignant respectivement les travaux de sortie des électrons des cristallites et du substrat.

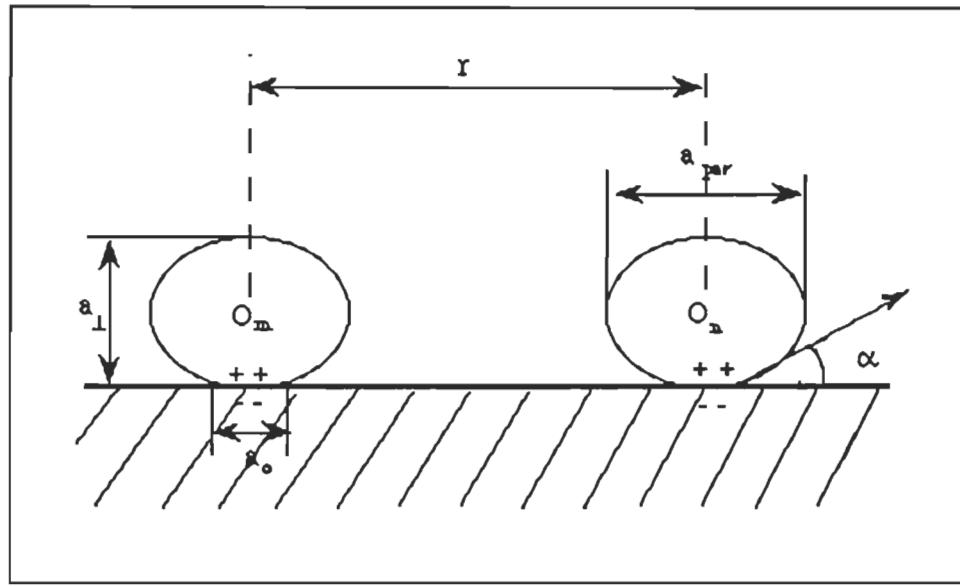


Figure 1.4 Notations utilisées dans le paragraphe 1.1.2

D'autre part, l'énergie d'interaction (équ. 1.5) entre deux dipôles p_m et p_n centrés respectivement sur O_m et O_n (fig.1.4) s'écrit :

$$W_{mn} = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0 r^3} (\epsilon_0 v S)^2 , \quad (1.17)$$

puisque ces dipôles sont ici perpendiculaires au substrat et donc à la ligne d'interaction entre les cristallites O_m O_n , on obtient alors pour la force d'interaction entre deux cristallites :

$$F_d = - \frac{\partial W_{mn}(r)}{\partial r} = \frac{3 \epsilon_0 v^2 S^2}{4 \pi r^4} , \quad (1.18)$$

force positive qui est donc une répulsion.

Dans le cas des cristallites d'Au sur une mince couche de carbone amorphe, l'application numérique de l'équ. (1.18) donne^{27,28} :

$$F_d = 2,68 \cdot 10^{-9} \text{ dyne ,}$$

pour :

$$a_{\text{par}} = 6 \cdot 10^{-7} \text{ cm ;}$$

$$\gamma = \frac{a_{\text{par}}}{a_{\perp}} = 1,05 ;$$

$$\alpha = 60^{\circ} ;$$

$$r = 8,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm ;}$$

$$v = 0,5 \text{ volt ;}$$

avec ,

$$a_0 = a_{\text{par}} \left\{ 1 + (\gamma \tan \alpha)^2 \right\}^{-1/2} ,$$

et

$$S^2 = \frac{1}{16} \pi^2 a_0^4 .$$

1.1.3 Forces d'interaction d'origine élastique

Quand une force tangentielle est appliquée à la surface d'un solide, elle agit directement sur les atomes superficiels de celle-ci; par le champ de contrainte ainsi développé, la force est ensuite transmise indirectement aux atomes intérieurs à travers le réseau atomique.

Si nous appliquons cette théorie dans le cas de cristallites déposés sur un substrat, les contraintes apparaîtront à l'interface entre les cristallites et le plan sur lequel ils sont déposés. Quand deux cristallites s'approchent l'un de l'autre sur le substrat, les champs de déformation ainsi induits interagissent et causent une répulsion entre les deux cristallites. Ceci a amené Cabrera N.³⁶ à étudier la structure des cristallites et leur effet sur le substrat. Ses résultats démontrent que les forces présentes sur les cristallites en équilibre sont inversement proportionnelles à leur diamètre respectif, alors que les forces appliquées sur la surface du substrat, à des grandes distances des cristallites,

sont inversement proportionnelles au carré de cette distance. Cabrera a donc conclu que le recouvrement du champ de contrainte induit par les paires de cristallites sur le substrat, est responsable de l'existence des forces répulsives entre les cristallites.

L'expression de la déformation superficielle au-delà du cristallite de forme hémisphérique de rayon r_o est donnée par :

$$\epsilon_r(r) = -\frac{8 \epsilon_a}{3 \pi} \left(\frac{r_o}{r} \right)^3 , \quad \text{pour } r >> r_o \quad (1.19)$$

où r est la distance entre le centre du cristallite et un point de la surface du substrat. Il est toutefois possible d'évaluer le travail nécessaire pour forcer le déplacement radial d'un cristallite dans les champs de contrainte σ'_{ij} , en tenant compte de l'influence de ses voisins. Les contraintes causées par les cristallites sur le substrat à une grande distance peuvent être interprétées comme le résultat d'une application de forces tangentielles f distribuées perpendiculairement autour des îlots dans lesquels se trouvent les cristallites. Les expressions de ces fonctions de contrainte sont données par Gegusin Y.A.³⁵, et s'écrivent comme suit :

$$\psi_{xx} = \psi_{yy} = \frac{f z^2}{2 \pi} \int \frac{dS}{R} , \quad (1.20)$$

$$\psi_{zz} = \frac{f}{2 \pi} \left(z^2 \int \frac{dS}{R^3} - 2(1-v) \int \frac{dS}{R} \right) , \quad (1.21)$$

où R , v et z représentent respectivement, la distance entre un point désigné sur le substrat et un point se déplaçant à travers la région de contact S entre le cristallite et le substrat, le coefficient de Poisson et l'axe normal au plan et dirigé vers l'intérieur du milieu.

Les composantes du tenseur de contrainte sont obtenues à partir de l'équ. (1.21). Nous pouvons les écrire comme suit³⁵ :

$$\sigma_{xx} = \psi_{zz,yy} + \psi_{yy,zz} \quad \tau_{xy} = -\psi_{zz,xy} . \quad (1.22)$$

L'expression de toutes les composantes du tenseur peut donc prendre la forme suivante:

$$\sigma'_{ij} = A'_{ij} f S R^{-3}, \quad (1.23)$$

où A'_{ij} est un facteur numérique de l'ordre de l'unité. Il est constant pour des distances R supérieures au rayon de contact r_0 . De l'équ. (1.22), nous pouvons trouver la valeur du déplacement, qui s'écrit :

$$u_r = \frac{f(1-v_a)}{2\pi\mu_a} \frac{\partial}{\partial r} \left(\int \frac{dS}{R} \right), \quad (1.24)$$

où v_a et μ_a désignent respectivement, le coefficient de Poisson et le module de cisaillement du substrat.

Si nous considérons que le déplacement radial et les contraintes résultantes sont constants sur la surface d'un cylindre formé sous les cristallites (fig. 1.5), l'énergie d'interaction E_{int} entre deux cristallites à travers le substrat est déterminée par $\Delta V \cdot p$ où ΔV est la variation de volume du cylindre élastique de hauteur h , et p la pression produite par le champ de contrainte induit d'autres cristallites.

À partir des équs. (1.19), (1.23) et (1.24) et quelques calculs supplémentaires, nous pouvons exprimer E_{int} comme suit :

$$E_{int}(r) = 2\pi \frac{a^2 b^2}{(a+b)^3} (3c - b) \frac{\lambda}{\lambda_a} f r_0^3 r^{-3}, \quad (1.25)$$

où a est la périodicité du carré primitif parallèle à la direction [110] du substrat et c et b représentent l'espace interatomique du dépôt, avec :

$$\lambda = \frac{2\mu_a\mu_b}{(1-v_a)\mu_b + (1-v_b)\mu_a} ; \quad \lambda_a = \frac{\mu_a}{1-v_a}. \quad (1.26)$$

Cette brève introduction aux champs de contrainte qui résultent de la déposition des cristallites sur une surface, nous donne une idée des interactions élastiques qui peuvent être créées. La description analytique de ces interactions élastiques est extrêmement complexe . Elle a été faite Cabrera N.³⁶ , Stoop L.C.A. et Van der Merve J.H.³⁷ et Zanghi J.C.³⁸.

Ces auteurs démontrent que le recouvrement de champs de déformation induits par les cristallites dans le substrat se traduit par des interactions répulsives entre cristallites.

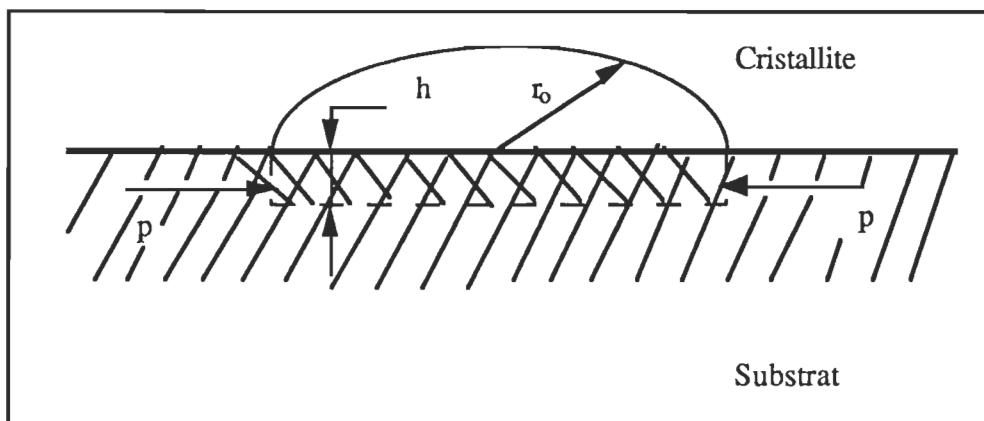


Figure 1.5 Représentation schématique du cylindre élastique sous le cristallite

Le modèle de Stoop et Van der Merwe³⁹ ne mène pas à une solution analytique simple. Les résultats de leurs calculs numériques permettent d'exprimer cette force d'origine élastique (via le substrat) entre une paire de cristallites unidimensionnels par une approximation de la forme :

$$\frac{F_e}{\mu a} \approx - \frac{3 \cdot 10^{-3}}{1 + h^{-3}} \frac{1}{P_0^2} \frac{y^6}{x^4} \left(\frac{1}{1 + \frac{1}{2} d^{-3}} \right) \quad , \quad (1.27)$$

dans laquelle μ représente le module de cisaillement du dépôt et du substrat, a le paramètre du réseau cristallin du substrat, $y = \frac{a - b}{a}$ le misfit avec b le paramètre du

réseau cristallin du dépôt, x le diamètre des cristallites formant le dépôt, h la distance entre les centres de la paire de cristallites et d le nombre des couches élastiques constituant le dépôt. Cette approximation quoique grossière, permet d'illustrer clairement le caractère de ce type d'interaction.

Les résultats des calculs numériques réalisés par Zanghi, Métois et Kern concernant les interactions élastiques entre les petits cristallites prouvent que les forces dérivées de ces interactions existent et sont de l'ordre de $5 \cdot 10^{-7}$ dyne pour deux cristallites mis en contact. Dans notre travail de recherche, nous allons essayer de vérifier l'existence de ce genre d'interaction élastique et leur ordre de grandeur.

Étant donné l'importance prise par ces forces dans ce mémoire, nous détaillerons les modèles élastiques régissant ces interactions dans le chapitre II.

1.2 Forces d'interaction créées par un agent extérieur au couple dépôt-substrat

Nous examinerons maintenant les forces d'interaction entre cristallites créées par un agent extérieur au couple. La première partie sera consacrée aux forces d'interaction créées par un éclairement de la couche. Dans la seconde, nous examinerons les conséquences de l'application d'un champ électrostatique, parallèle au substrat. La troisième partie mettra en évidence les forces d'interaction pouvant prendre naissance entre cristallites, lorsque ces derniers sont électriquement chargés et isolés.

1.2.1 Forces d'interaction d'origine électromagnétique dues au champ électrique lié à un éclairement du couple dépôt-substrat

À partir de l'équ. (1.9) il est possible d'évaluer les forces d'interaction entre cristallites, lors d'un éclairement de la couche. En effet, dans le cas d'un éclairement ξ normal au plan de la couche, on peut écrire :

$$E_3 = 0 \text{ et } E_1 E_1^\dagger = E_2 E_2^\dagger = \frac{E^2}{2} \quad (1.28)$$

Le terme répulsif de l'équ. (1.9) représente les interactions entre dipôles normaux au plan de la couche. Si ce terme n'intervient pas, la force d'interaction résultant peut s'écrire:

$$F_{mn}(\omega) = -\frac{3 r_{mn}^{-4}}{8 \pi \epsilon_0} \int_0^\infty (1 - 2\beta A_R(\omega) + |A(\omega)|^2) |\alpha_{par}|^2 E_\omega^2 d\omega. \quad (1.29)$$

On aura donc pour une source assurant un éclairement sur la couche :

$$\int \xi(\omega) d\omega = \int_0^\infty \epsilon_0 c E_\omega^2 d\omega, \quad (1.30)$$

ce qui nous permet , à l'aide des équs. (1.4), (1.10) et (1.11) d'écrire :

$$F_\xi = -\frac{3 V^2 r_{mn}^{-4}}{8 \pi c} \int_0^\infty G_{par}(\omega) H_{par}^2(\omega) \xi(\omega) d\omega. \quad (1.31)$$

Dans le cas de cristallites d'Ag. sur une mince couche de carbone amorphe, l'application numérique de l'équ. (1.31) donne :

$$F_\xi = -1 10^{-11} \text{ dyne},$$

pour :

$$a_{par} = 6 10^{-7} \text{ cm};$$

$$\gamma = \frac{a_{par}}{a_\perp} = 1,05;$$

$$r = 8,6 10^{-7} \text{ cm};$$

$$l (\text{distance moyenne entre cristallites}) = 10^{-6} \text{ cm};$$

$$\xi^+ = 1 \text{ W cm}^{-2}$$

1.2.2 Forces d'interactions dues à un champ électrique unidimensionnel

Un champ électrique fixe peut également provoquer l'apparition de forces attractives entre les cristallites même si ceux-ci sont isolés et électriquement neutres. En effet, considérons un système de conducteurs isolés, soumis à l'action d'un champ électrique extérieur fixe. Chaque conducteur, limité par une surface S_i portera une densité superficielle de charges σ_i et une charge totale de la forme :

$$Q_i = \int \int_{S_i} \sigma_i \, dS_i .$$

Le potentiel $V(x,y,z)$ en chaque point de l'espace sera la somme de deux termes: l'un est $\phi(x,y,z)$ dû aux charges $\sigma_i \, dS_i$ et l'autre, $\phi'(x,y,z)$ dont dérive le champ extérieur est indépendant de ces charges.

L'énergie électrostatique du système s'écrit :

$$W = \sum_i \int \int_{S_i} \int_0^{S_i} V \, d\sigma_i \, dS_i .$$

Chacune des intégrales de cette somme peut s'écrire :

$$\int \int_{S_i} \int_0^{\sigma_i} V \, d\sigma_i \, dS_i = \int \int_{S_i} \phi \, dS_i \int_0^{\sigma_i} d\sigma_i + \int \int_{S_i} \int_0^{\sigma_i} \phi \, d\sigma_i \, dS_i . \quad (1.32)$$

Compte tenu de la relation suivante :

$$\int \int_{S_i} \int_0^{\sigma_i} \phi \, dS_i \, d\sigma_i = \frac{1}{2} \int \int_{S_i} \phi \, \sigma_i \, dS_i ,$$

on peut écrire l'équ. (1.32) sous la forme :

$$\int \int_{S_i} \int_0^{\sigma_i} V dS_i d\sigma_i = \frac{1}{2} \int \int_{S_i} \phi' \sigma_i dS_i + \frac{1}{2} \int \int_{S_i} (\phi + \phi') \sigma_i dS_i ;$$

mais le potentiel $V_i = \phi_i + \phi'_i$ est constant sur chaque conducteur, donc :

$$W = \frac{1}{2} \sum_i \int \int_{S_i} \phi' \sigma_i dS_i + \frac{1}{2} \sum_i V_i Q_i . \quad (1.33)$$

Cette relation démontre que même si les conducteurs sont neutres ($Q_i = 0$), il existe une énergie d'interaction entre les conducteurs et le champ appliqué qui est lié aux charges $\sigma_i dS_i$ portées par chaque conducteur qui dépend donc de leurs positions relatives.

Si nous utilisons le formalisme décrit au paragraphe 1.1, qui permet de prendre en compte la nature du substrat, nous pouvons formuler à l'aide des équs. (1.9), (1.10) et (1.12) la force résultante de l'application d'un champ électrostatique parallèle au plan du substrat^{27,28} :

$$F_E = - \frac{3 V^2 \epsilon_0}{4 \pi r_{mn}^4} H_{par}^2 G_{par} E^2 . \quad (1.34)$$

1.2.3 Forces d'interaction électrostatiques entre cristallites chargés

Les forces électrostatiques entre cristallites chargés et isolés peuvent aussi jouer un rôle non négligeable sur le comportement collectif d'une population de cristallites, obtenus par évaporation thermique sous ultra-vide, et cela durant toutes les étapes de leur croissance .

À ce sujet, Marcus R.B. et Quigley S.⁴⁰ ont enregistré un flux de courant de 10 mA cm⁻² au niveau du substrat lors de la croissance de films de tantale (20-100 Å s⁻¹)

obtenus par évaporation thermique à l'aide d'un faisceau d'électrons, ce qui correspond à une arrivée de 3 électrons par atome de tantale sur le substrat. Dove D.B.⁴¹ et Chopra K.L.⁴², ont par ailleurs considéré les forces électrostatiques attractives entre un cristallite chargé (1 à 7 électrons) et un cristallite non chargé, comme un paramètre pouvant influencer de façon notable la distribution des cristallites au cours de leur formation.

Marcus R.B. et Joyce W.B.⁴³, ont étendu les travaux de Dove et Chopra en évaluant numériquement les forces électrostatiques entre deux particules de rayon R_1 et R_2 (sphérique ou semi-sphérique) et chargées respectivement avec q_1 et q_2 charges, à l'aide de l'expression :

$$F_q = -\frac{1}{2} q_1^2 \frac{\partial p_{11}}{\partial r} - q_1 q_2 \frac{\partial p_{12}}{\partial r} - \frac{1}{2} q_2^2 \frac{\partial p_{22}}{\partial r} , \quad (1.35)$$

où :

$$\frac{\partial p_{11}}{\partial r} = -C^{-2},$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial p_{11}}{\partial r} = f(R_2) = \frac{R_2^3 (2r^2 - R_2^2)}{r^3 (r^2 - R_2^2)^2},$$

$$\frac{\partial p_{22}}{\partial r} = f(R_1)$$

1.3 Discussion

L'évaluation des expressions (1.14), (1.15), (1.18), (1.27), (1.31), (1.34) et (1.35) qui correspondent aux forces d'interaction entre cristallites permet de démontrer, que dans de nombreux cas, ces forces ne sont pas négligeables et que leur existence peut modifier de façon notable les conditions du déplacement des cristallites.

Cette modification peut être assimilée à la manière dont agissent, par exemple, les forces de London sur le mouvement désordonné des molécules d'un gaz. La probabilité

pour que deux cristallites soient, à un instant donné, à la distance r l'un de l'autre sera, en présence de ces forces d'interaction, égale à celle qui résulterait du mouvement Brownien multiplié par un facteur de Boltzmann $\text{Exp}[- u(r) / kT]$, où $u(r)$ est l'énergie d'interaction entre les cristallites.

L'énergie d'interaction $u(r)$ étant négative ou positive, le facteur de Boltzmann peut fortement influencer le mouvement des cristallites à la surface du substrat.

Nous nous attacherons donc, au cours de cette recherche, à montrer qu'il est possible de mesurer quantitativement certaines de ces forces d'interaction entre cristallites, par l'analyse des configurations obtenues à partir d'une population de cristallites mobiles à l'équilibre.

Nous pouvons par ailleurs comparer les ordres de grandeurs des forces trouvées avec ceux décrits dans ce chapitre pour décider de leur nature physique.

27. Desrousseaux G. et Carlan A., Intergranular forces of dynamic coalescence in very thin films, *J.Appl.Phys.*, 1974, 45,583.
28. Desrousseaux G., Force d'interaction électrostatique que crée, entre grain d'une couche métallique très mince, et entre chacun d'eux et le substrat, la double couche se formant à la surface, *Thin Solid Films*, 1974, 22, 317-321.
29. Stoop L.C.A et Van Der Merwe J.H. , *J.Crystal Growth*, 1974, 24/25, 289.
30. Stoop L.C.A , The layered structure of epitaxial bicrystals, *Math.Colloquium* . University of South Africa, 1974.
31. Zanghi J.C., Métois J.J. et Kern R., Elastic interaction between small nuclei, *Surface Science*, 1975, 52, 556-568.
32. Métois J.J., Zanghi J.C., Erre R. et Kern R, Coalescence par chocs intergranulaire dans les couches minces, *Thin Solid Films*, 1974, 22, 331-350.
33. Landau L. et Lifshitz E.I., *Electrodynamique des Milieux Continus*, (Mir, Moscou), 1969, p.90.
34. Durant E., *Electrostatique*, (Masson, Paris), 1964, vol. 2: p.174, 180, 415, vol. 3 : p.240.
35. Geguzin Y.A., Druyba A.S., V.L. Indenbom and N.N. Ovcharenko, Dislocations formed during the sintering of solids ("sintering rosettes"), *Sov. Pyhs. Crystallogr*, 1974, 18, 4.
36. Cabrera N., Sur le processus de formation des couches minces et les déformations et tensions qui en résultent, *Surface Science*, 1964, 2,320.
37. Stoop L.C.A. et Van der Merve J.H., A simple model for layered growth in small epitaxial island, *Thin Solid Films*, 1973, 17, 291-309.
38. Zanghi J.C, Gauch M., Métois J.J.and A.Masson, Analysis of the collective behaviour of evaporated gold nuclei: Modification induced by electric fields, *Thin Solid Films*, 1976, 33, 193-203.
39. Van der Merve J.H. et Wills H.H, On the stress and energies associated with intercristalline boundaries, *Physical Laboratory*, University of Bristol, 1949.
40. Marcus R.B. et Quigley S., *Thin Solid Films*, 1968, 2, 467.
41. Dove D.B., *J.Appl. Phys.*, 1964, 35, 2785.
42. Chopra K.L., *Thin Film Phenomena*, (McGraw-Hill, New York), 1969, p.181.
43. Marcus R.B. et Joyce W.B., Electrostatic Forces Between Small Charged Islands in the Early Stages of Thin Film Growth, *Thin Solid Films*, 1972, 1, 10.

44. Bousquet P., C.R.Acad.Sci, 1968, 266, 505.
45. Yamaguchi S., J.Phys.Soc.Japan, 1960, 15, 1577.

CHAPITRE II

ANALYSE DU MODÈLE ÉLASTIQUE

Ce chapitre sera consacré à une analyse détaillée des modèles élastiques de Cabrera N.^{8,36}, de Stoop L.C.A. et Van der Merwe J.H.^{29,37,47} et de Zanghi J.C.⁵⁹, pour comparer leurs prévisions avec nos résultats d'analyse numérique.

2.1 Analyse des différents modèles élastiques

Comme nous l'avons déjà signalé au cours du chapitre I, la description analytique des interactions d'origine élastique entre cristallites via le substrat est une tâche délicate dont le succès dépend essentiellement des approximations faites au cours de l'analyse. La description analytique d'un tel système est donc complexe et a seulement été traitée par Cabrera N.^{8,36}, qui utilise un modèle continu dans lequel la nature atomique du dépôt et du substrat, nécessaire pour une analyse rigoureuse, est absente.

La nature atomique est par contre présente dans le modèle de Stoop L.C.A. et Van der Merwe J.H.^{29,37,47}, mais il s'agit dans ce cas d'un système unidimensionnel.

Dans ce modèle, il est démontré sans ambiguïté, que les interactions entre cristallites sont dues au recouvrement de champs de déformation induits par des cristallites dans le substrat, sont des interactions à courtes distances. Ce résultat est en accord avec les prévisions théoriques de Cabrera N.⁸. Par ailleurs, il est trouvé une proportionnalité de ces forces avec le carré de la longueur de la couche déposée, ce qui semble confirmer les

résultats de travaux³⁷ sur la stabilité de petits cristallites en épitaxie au cours de leur croissance. Mais un tel modèle est difficilement transposable pour une analyse immédiate de nos résultats expérimentaux. En effet, le traitement analytique du problème physique tel qu'il se présente à nous se traduit irrémédiablement par une analyse mathématique complexe qui nous semble pour l'instant, difficilement surmontable.

Néanmoins, avant d'analyser nos résultats expérimentaux à l'aide de certaines remarques découlant de ces modèles élastiques, il nous paraît important de rappeler ici les raisonnements ayant servi à l'établissement de ces modèles, et en particulier de faire ressortir les différentes hypothèses faites dans ceux-ci.

2.1.1 Modèle élastique de Cabrera N.^{8,36}

Dans ce modèle, L'auteur attire l'attention sur le fait qu'il doit y avoir déformations élastiques dans les cristallites et leur support, lorsque certaines conditions sont satisfaites; et que ces déformations peuvent être à l'origine de certaines observations expérimentales telles que celles signalées par Pashley D.W.⁴⁶ et Bassett G.A.⁴⁸, en microscopie électronique.

Cabrera développe le point suivant: soit a le paramètre du réseau cristallin du support et b celui du réseau cristallin du dépôt, si la condition suivante est satisfaite,

$$\frac{2(b - a)}{b + a} < 0,1 \frac{\mu}{\lambda} , \quad (2.1)$$

des déformations doivent se développer dans le support et le dépôt qui diminuent lorsque les dimensions du cristallite augmentent. Les constantes μ et λ sont des constantes élastiques qui seront définies dans le texte. Par ailleurs, il considère le cristallite comme déjà formé, et insiste sur le fait qu'un cristallite très petit doit contenir en principe des déformations qui peuvent être très importantes. Son argumentation est basée sur un fait connu depuis fort longtemps qui s'appuie sur le raisonnement suivant:

considérons une couche d'épaisseur H d'un solide isotrope, si ce solide est déformé par une expansion parallèle au plan de la couche, l'énergie du solide par unité de volume augmente suivant l'expression:

$$E = E_0 + 2 \frac{1+v}{1-v} \mu \epsilon^2 ,$$

où v est le coefficient de Poisson et μ le module de cisaillement du solide.

D'autre part, l'énergie superficielle par unité de surface est donnée par:

$$\alpha = \alpha_0 + S \epsilon + \frac{1}{2} c \epsilon^2 ,$$

où S peut être positif ou négatif et donne lieu aux tensions superficielles et ϵ la déformation. Le minimum d'énergie de la couche, avec deux surfaces, doit correspondre alors à une déformation qui n'est plus nulle, mais avec

$$\epsilon_{\min} = \frac{S}{2 [(1+v)/(1-v)] \mu H + c} , \text{ avec } c = \frac{2ab}{a+b} .$$

La grandeur de cette déformation pour un minimum d'énergie de la couche dépend ainsi de la valeur de S .

Dans le cas de surfaces libres α_0 est grand, mais S et c sont très petits, de telle sorte que la déformation ϵ à l'équilibre est difficilement observable. Mais, lorsqu'il s'agit de surfaces entre solides, α_0 semble être petit, mais S peut être dans certains cas, très grand.

Pour prouver ce point, Cabrera considère le cas simple de l'accolement de deux cristaux présentant des réseaux superficiels cubiques dont les paramètres a et b sont différents, ($b > a$), et il utilise les résultats de Van der Merwe J.H.⁴⁹, sur l'énergie interfaciale (α_i), basés sur le concept de dislocations interfaciales, qui peut se représenter schématiquement par la figure 2.1 où les paramètres c et β ont la signification suivante :

$$\frac{2}{c} = \frac{1}{a} + \frac{1}{b} , \quad \beta = 2 \pi \frac{b-a}{b+a} \frac{\lambda}{\mu} , \quad \frac{2}{\lambda} = \frac{1-v_a}{\mu_a} + \frac{1-v_b}{\mu_b} ;$$

où : μ_a , v_a , μ_b , v_b représentent les constantes élastiques de deux milieux (supposés élastiquement isotrope) et μ le module de cisaillement à l'interface des deux milieux. Le paramètre β donne une mesure de la différence ($b - a$) entre les deux réseaux et est proportionnel au nombre de dislocations interfaciales.

Pour un couple de solides donnés β est fixé, soit β_0 sa valeur. Supposons que nous déformions les deux cristaux en changeant les paramètres $a = a_0(1 + \epsilon_a)$, $b = b_0(1 - \epsilon_b)$, α_i va changer proportionnellement à ϵ_a et ϵ_b . Cabrera distingue deux cas suivant la valeur de β_0 :

a) $\beta_0 >> \frac{1}{2}$: alors l'énergie interfaciale est assez grande, mais change peu avec les déformations. Nous sommes dans un cas identique à celui d'une surface libre;

b) $\beta_0 << \frac{1}{2}$: ici, cas contraire, α_i est assez petit mais change rapidement avec les déformations. Ce cas vérifie la condition de Cabrera citée plus haut. Dans ce domaine, les calculs de Van der Merwe peuvent s'exprimer approximativement par l'expression linéaire :

$$\alpha_i = \alpha_{i0} - \frac{\lambda}{\mu} [A \epsilon_a + B \epsilon_b] , \quad (2.1)$$

où :

$$A = 4 a_0 b_0^2 (3 a_0 - b_0) / (a_0 + b_0)^3 ,$$

et

$$B = 4 a_0^2 b_0 (3 b_0 - a_0) / (a_0 + b_0)^3 .$$

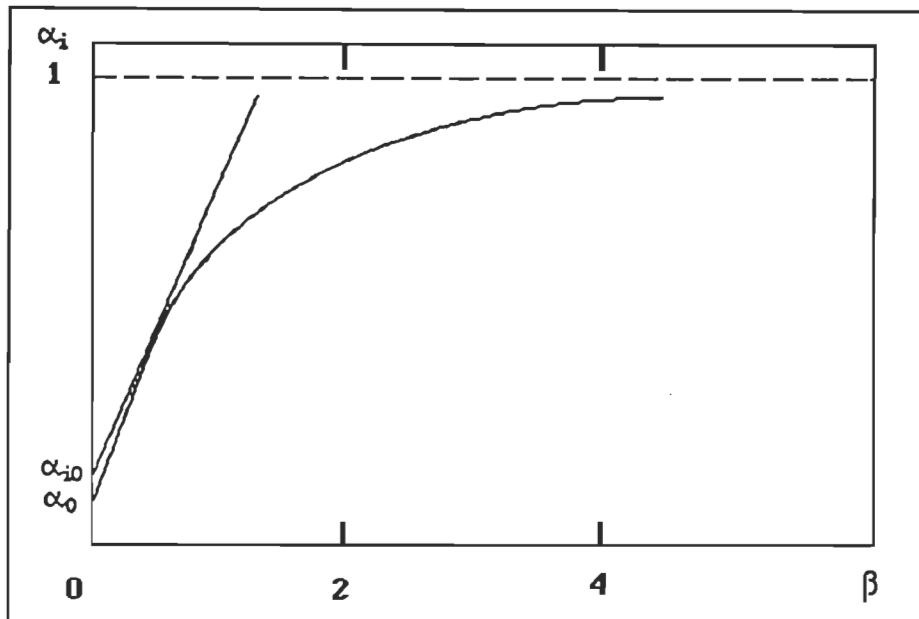


Figure 2.1 Energie interfaciale⁸ α_i d'un interface entre deux cristaux de paramètre a et b en fonction du paramètre $\beta = 2 \pi ((b - a)/(b + a))(\lambda / \mu)$

Les cristaux ont donc été déformés pour diminuer la différence $b - a$ sans toutefois l'éliminer. L'équ. (2.1) sera d'autant plus facile à satisfaire que l'adhérence entre les deux solides sera plus grande (μ élevé) et qu'au moins l'un des solides sera élastiquement faible (μ_a, μ_b petits). Dans de telles conditions, l'équ. (2.1) peut être satisfaite même lorsque $(b_0 - a_0)/\frac{1}{2}(a_0 + b_0)$ est de l'ordre de 0,2 à 0,5.

Tout ce qui vient d'être dit, s'applique, d'après Cabrera N. aussi bien aux solides amorphes qu'aux solides cristallins. Les paramètres a et b représentent alors des distances moyennes entre atomes superficiels des deux solides.

Considérons maintenant un cristallite avec un paramètre b qui croît sur un support de paramètre a , ($b > a$). Le cristallite occupant un cercle de rayon r_0 sur la surface du support, nous pouvons, d'après les principes énoncés par Cabrera N., supposer qu'il y aura une tendance à ce que la différence $(b - a)$ diminue à l'interface entre les deux

solides, en produisant une expansion ϵ_a du côté du support et une contraction - ϵ_b du côté du cristallite. L'expansion ϵ_a à l'interface produit des tensions dans le support localisées autour du cristallite. Les expressions donnant l'énergie élastique contenue dans le support et le cristallite sont, toujours d'après Cabrera N. :

$$W_a = \frac{8}{3} \lambda_a \epsilon_a^2 r_0^3 , \quad (2.2)$$

$$W_b = \frac{2}{3} \lambda_b \epsilon_b^2 r_0^3 . \quad (2.3)$$

En supposant que l'équ. (2.1) soit satisfaite, les équs. (2.1), (2.2) et (2.3) permettent de déterminer les déformations ϵ_a et ϵ_b donnant une énergie totale minimale au système, (cristallite / interface / support); ces déformations sont données par :

$$\epsilon_a = \frac{3}{16} \frac{A}{r_0} \frac{\lambda}{\lambda_a} , \quad \text{avec } \lambda_a = \mu_a / (1 - v_a) ; \quad (2.4)$$

$$\epsilon_b = \frac{3}{4} \frac{B}{r_0} \frac{\lambda}{\lambda_b} , \quad \text{avec } \lambda_b = \mu_b / (1 - v_b) . \quad (2.5)$$

Les déformations se répartissent donc d'après les valeurs relatives de λ_a et λ_b . Par ailleurs, Cabrera N. donne l'expression de la déformation superficielle au-delà du cristallite :

$$\epsilon_r(r) = - \frac{8}{3\pi} \epsilon_a \left(\frac{r_0}{r} \right)^3 , \quad r > r_0 . \quad (2.6)$$

Il est donc possible à l'aide de ce modèle, d'évaluer semi-quantitativement les forces d'interaction entre cristallites via le substrat. En effet, lorsque deux cristallites déformés s'approchent l'un de l'autre, il est évident que les déformations dans le support vont se superposer et qu'une répulsion effective entre cristallites va se produire.

Les prévisions théoriques de ce modèle ont déjà été confirmées par de nombreux travaux expérimentaux^{50 à 55}. À titre d'exemple, nous rappellerons que la vérification

est semi-quantitative dans la croissance de couches continues^{50,51}, et quantitative dans le cas de dépôts discontinus de platine sur Au⁵² et Au sur molybdénite⁵⁴. Par ailleurs, fait important, il est à noter que ces prévisions théoriques ont été confirmées, en partie par de travaux théoriques dus à Stoop L.C.A. et Van der Merwe J.H.^{29,37,47}, que nous pensons utile d'analyser ci-dessous pour l'interprétation de nos résultats d'analyse numérique.

2.1.2 Modèle élastique de Stoop L.C.A. et Van der Merwe J.H.^{29,37,47}

2.1.2.1 Description du modèle

Ce modèle, du type Frenkel-Kontorowa a été introduit pour l'étude de la stabilité de petits cristallites en épitaxie au cours de leur croissance sur des substrats rigides³⁷.

Dans ce modèle, cristallite et substrat sont réduits à des couches "unidimensionnelles". Le terme unidimensionnel est là uniquement pour rappeler qu'une seule des dimensions de l'interface joue un rôle; le misfit étant nul dans l'autre direction. L'hypothèse fondamentale contenue dans ce modèle concerne l'énergie du bicristal qui est gouvernée par des considérations d'énergie (totale) minimale.

Les paramètres du substrat et du dépôt étant a et b respectivement, le dépôt est considéré comme formé de h couches atomiques déposées sur un substrat rigide et semi-infini, à l'exception des couches atomiques supérieures, lesquelles sont élastiques. Les couches interfaciales entre les deux cristaux sont définies par $i = d$ et $i = d + 1$, et la couche supérieure rigide du substrat par $i = 0$ (fig. 2.2). L'interaction atomique entre atomes voisins dans la i ème couche, est représentée par des liaisons élastiques de rigidité μ_i , pendant que l'interaction entre les couches adjacentes i et $(i - 1)$ est gouvernée par une constante élastique λ_i .

Le déplacement relatif, exprimé en unités de a , entre le n ème atome de la i ème couche, repéré (i, n) , par rapport à son plus proche voisin dans la $(i - 1)$ ème couche, est noté $\xi_{i,n}^r$ ($i = 1, \dots, r$), où $r = d + h$ désigne le nombre total de couches élastiques. Le

déplacement résultant de l'atome (i, n) par rapport à la partie rigide du substrat est donné par :

$$\chi_{i,n}^r = \sum_{k=1}^i \xi_{k,n}^r .$$

Ball C.A.B.⁵⁴ et Jesser W.A. et al⁵⁵ ont montré que l'énergie totale E d'un bicristal, de largeur "a" (mesurée normalement à la figure 2.2) est donnée par:

$$E = [a l_0] E_h [a l] E_d + E_a + E_s$$

où l et l_0 sont les "diamètres" après et avant déformation du dépôt, E_d et E_h les énergies des dislocations interfaciales et de déformation homogène par unité de surface, et E_s l'énergie de surface des surfaces exposées du dépôt et du substrat.

L'énergie totale E_e dans ce modèle, laquelle comprend l'énergie des dislocations interfaciales, se définit par :

$$E_e = a [l E_d + l_0 E_h] ,$$

$$= \sum_{i=1}^l \left[\frac{1}{2} \mu_i a^2 \cdot \sum_n \left\{ \chi_{i,n+1}^r - \chi_{i,n}^r - \frac{\delta}{P_0} \right\}^2 + \frac{1}{2} \lambda_i a^2 \cdot \sum_n \{ \xi_{i,n}^r \}^2 \right] ,$$

$$\text{avec } \delta = 0, i \leq d$$

(2.7)

$$\delta = 1, i \geq d+1 ;$$

$$\text{où : } 1/P_0 = (b - a)/a .$$

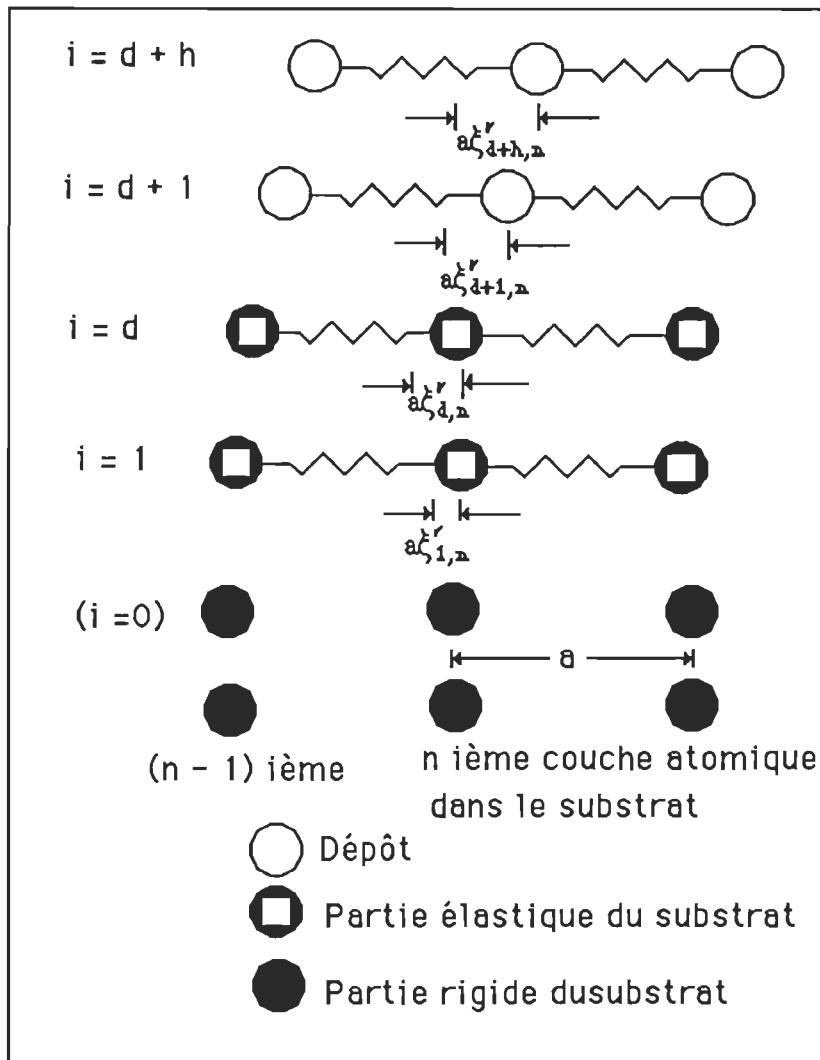


Figure 2.2 Représentation schématique du dépôt et de son substrat et des forces d'interaction²⁹

La minimisation de l'énergie totale E par rapport à $\xi_{i,n}^r$ ($i = 1, \dots, r = d + h$) , mène à la configuration d'équilibre du système. L'approximation simplificatrice fréquemment utilisée à ce niveau, est de supposer que E_s varie peu avec la déformation, comparé à la variation de E_e . Alors, l'équilibre est défini par :

$$\frac{\partial E_e}{\partial \xi_{i,n}^r} = 0 \quad ; \quad i = 1, \dots, r = d + h . \quad (2.8)$$

Ceci est cependant une bien mauvaise hypothèse, dans le cas de petits cristallites où l'énergie de surface a un rôle dominant.

2.1.2.2 Équations gouvernant ce modèle et leur solution

Les conditions (2.8) mènent à un ensemble de $r = d + h$ équations différences du second ordre, quand elles sont appliquées à l'équ. (2.7). Si les déplacements relatifs varient lentement d'atome en atome, on peut approximer la variable discrète n par une variable continue, et les différences par des différentielles, ce qui s'écrit:

$$\xi_{i,n}^r \approx \xi_i^r(n) \quad , \quad \chi_{i,n}^r \approx \chi_i^r(n) ; \quad (2.9a)$$

$$\xi_{i,n+1}^r - 2 \xi_{i,n}^r + \xi_{i,n-1}^r \approx d^2 \xi_i^r / dn^2 = D^2 \xi_i^r . \quad (2.9b)$$

Et les équations aux différences deviennent un ensemble de $r = d + h$ équations différentielles simultanées du second ordre.

$$D^2 \xi_i^r = -\alpha_{i-1} \xi_{i-1}^r + (\alpha_i + \beta_{i-1}) \xi_i^r - \beta_i \xi_{i+1}^r ; \\ i = 1, \dots, r = d + h , \quad (2.10a)$$

où : $\alpha_i = \lambda_i / \mu_i$, $\beta_i = \lambda_{i+1} / \mu_i$, $\alpha_0 = \beta_0 = 0 = \beta_{d+h}$.

L'approximation du continuum, caractérisée par les équs. (2.9) est bonne, pourvu que:

$$\alpha_i \approx \beta_i \ll 1 \quad , \quad (i = 1, \dots, r = d + h) .$$

Les solutions générales des équs. (2.10) sont de la forme :

$$\xi_i^r(n) = \sum_{j=1}^{2r} H_{ij}^r \exp(S_j^r n) \quad ; \quad i = 1, \dots, r = d + h \quad (2.11a)$$

où , S_j^r ($j = 1, \dots, 2r$) ayant la propriété que $S_j^r = -S_{j+r}^r$ ($j = 1, \dots, r$) sont les solutions de l'équation caractéristique:

$$|A - (S^r)^2 I| = 0 . \quad (2.11b)$$

Tous les éléments a_{ij} de la matrice A sont nuls, à l'exception des suivants :

$$\begin{aligned} a_{ij} &= \alpha_i + \beta_{i-1} & ; \quad i = 1, \dots, r , \\ a_{i+1,i} &= -\alpha_i & , \quad a_{i,i+1} = -\beta_i & ; \quad i = 1, \dots, r-1 . \end{aligned} \quad (2.12)$$

Les $2r$ constantes H_{ij}^r sont choisies telles que (2.11) satisfasse à l'équation différentielle (2.10). Ceci implique que les autres sont linéairement dépendantes, et satisfont à:

$$\begin{aligned} \alpha_{i-1} H_{i-1,j}^r + \{ (S_j^r)^2 - \alpha_i - \beta_{i-1} \} H_{ij}^r + \beta_i H_{i+1,j}^r &= 0 , \quad (2.13) \\ \{ i = 1, \dots, r-1 \text{ et } j = 1, \dots, 2r \} . \end{aligned}$$

Par raison de symétrie, les déplacements sont antisymétriques autour du point 0, et donnés par :

$$\xi_i^d(n) = \sum_{j=1}^{2d} A_{ij}^d \exp(S_j^d n) ; \quad i = 1, \dots, d \text{ et } 0 \leq n \leq \frac{1}{2}(x-y) , \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} \xi_i^{d+h}(n) &= \sum_{j=1}^{2(d+h)} B_{ij}^{d+h} \exp(S_j^{d+h} n) ; \\ \{ i = 1, \dots, d+h \text{ et } \frac{1}{2}(x-y) \leq n \leq \frac{1}{2}(x+y) \} , \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$\xi_i^d(n) = \sum_{j=1}^{2d} C_{ij}^d \exp(S_j^d n) ; \quad i = 1, \dots, d \text{ et } \frac{1}{2}(x+y) \leq n , \quad (2.16)$$

où, chaque ensemble de constantes $\{A_{ij}^d\}$, $\{B_{ij}^{d+h}\}$ et $\{C_{ij}^d\}$ satisfait à des relations similaires à l'équ. (2.13), et les deux groupes $\{S_j^r\}$ ($r = d, d+h$) sont définis par les équs. (2.11b) et (2.12). Les solutions générales (2.14) à (2.16)

sont obtenues en mettant $h = 0$. Ces solutions générales doivent se conformer avec les conditions suivantes:

$$\xi_i^d(0) = 0 = \xi_i^d(\infty), \quad i = 1, \dots, d, \quad (2.17)$$

$$\xi_i^d(n) = \xi_i^{d+h}(n), \quad \{ i = 1, \dots, d \text{ et } n = \frac{1}{2}(x \pm y) \}, \quad (2.18)$$

$$\frac{d}{dn} \xi_i^d(n) = \frac{d}{dn} \xi_i^{d+h}(n), \quad \{ n = 1, \dots, d \text{ et } n = \frac{1}{2}(x \pm y) \},$$

et

$$\sum_{k=1}^i \frac{d}{dn} \xi_k^{d+h}(n) = \frac{1}{P_0}, \quad \{ i = d+1, \dots, d+h \text{ et } n = \frac{1}{2}(x \pm y) \}.$$

L'équ. (2.17) énonce que les déformations dans le substrat sont nulles à l'origine et à l'infini, ce qui implique que $C_{ij}^d = 0$ pour $j = 1, \dots, d$. Les équs. (2.18) sont les conditions de continuité des solutions à R et S (fig. 2.3) dans le substrat, et les équs. (2.19) sont les conditions pour la disparition des tensions dans les couches aux extrémités libres du cristallite.

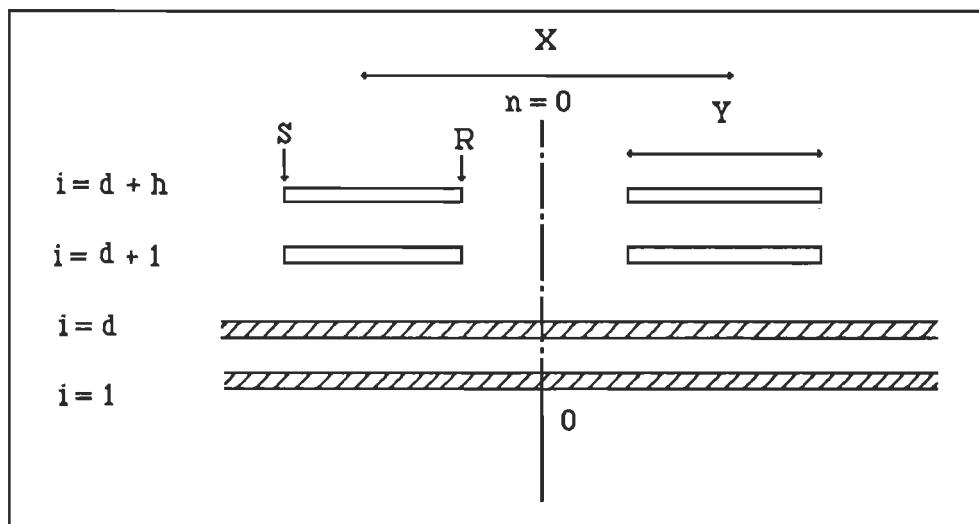


Figure 2.3 Représentation schématique de deux cristallites et de leur substrat²⁹

2.1.2.3 Interaction entre cristallites

Les sommes dans l'équ. (2.7) sont approximées par Stoop et Van der Merwe par des intégrales, ce qui donne pour l'énergie totale U du système, le résultat:

$$\begin{aligned} U / \mu a^2 = & f [d, \frac{1}{2}(x - y), 0, A] + f [d + h, \frac{1}{2}(x + y), \frac{1}{2}(x - y), B] \\ & + f [d, \infty, \frac{1}{2}(x + y), C], \end{aligned} \quad (2.20)$$

où, la fonction f est définie par :

$$\begin{aligned} f [r, p, q, H] = & \sum_{j=1}^r \sum_{k=1}^r [X_{jk}^r \{ \exp [p(S_j^r + S_k^r)] - \exp [q(S_j^r + S_k^r)] \} \\ & - X_{j+r, k+r}^r \{ \exp [-p(S_j^r + S_k^r)] - \exp [-q(S_j^r + S_k^r)] \}] (S_j^r + S_k^r)^{-1} \\ & + 2(p - q) \sum_{j=1}^r X_{j,j+r}^r \\ & + 2 \sum_{j=1}^r \sum_{\substack{k=1 \\ j \neq k}}^r [-X_{jk+r}^r \{ \exp [p(S_j^r - S_k^r)] - \exp [q(S_j^r - S_k^r)] \}] (S_j^r - S_k^r)^{-1} \\ & - 2\delta P_0^{-1} \sum_{j=1}^{2r} \{ \exp (p S_j^r) - \exp (q S_j^r) \} \sum_{t=d+1}^r \sum_{k=1}^r H_{kj}^t + \delta(p - q)(r - d)P_0^{-2}, \\ \text{avec : } & \left\{ \begin{array}{l} \delta = 0, r \leq d \\ \delta = 1, r \geq d + 1 \end{array} \right\} \end{aligned}$$

$$\text{et , } X_{jk}^r = \sum_{i=1}^r [\alpha_i H_{ij}^r H_{ik}^r + S_j^r S_k^r \sum_{l=1}^i \sum_{m=1}^i H_{lj}^r H_{mk}^r] .$$

L'énergie totale U_1 de deux cristallites identiques, pour $X = \infty$ peut s'obtenir d'une façon similaire²⁹. De là, on peut définir une énergie d'interaction $V = U - U_1$, et une

force entre cristallite par $F = -a^{-1} \delta V / \delta x$. Une grossière approximation de la dépendance de F sur d , h , x , y et $1/P_0$ est ainsi obtenue par Stoop et Van der Merwe en supposant ces différentes variables, séparables

$$\frac{F}{\mu a} \approx - \frac{3 \times 10^{-3}}{(1 + h^{-3})} \frac{1}{P_0^2} \frac{y^6}{x^4} \frac{1}{(1 + \frac{1}{2} d^{-3})}, \quad (2.20)$$

ce qui illustre clairement que: (fig. 2.4)

- . la nature à courte distances de ces interactions d'origine élastique,
- . le rôle des couches élastiques d et h prises en considération, et
- . la proportionnalité de ces forces avec le carré du "diamètre" de la couche déposée.

Nous sommes donc, avec ce dernier modèle et les conditions restrictives qui lui sont rattachées (pseudomorphisme; propriétés élastiques identiques du dépôt et de son substrat, etc...) en présence d'une confirmation partielle des prévisions théoriques faites par Cabrera N.⁸.

Pour toutes ces raisons, Zanghi J.C. tenta une utilisation conjointe, de certaines remarques découlant du modèle de Stoop L.C.A. et Van der Merwe J.H. avec le formalisme utilisé par Cabrera N. dans le but d'analyser ses résultats expérimentaux. *Et ceci, en assimilant les cristallites à de petites perturbations sur la surface du substrat, pouvant s'interpréter lorsque l'on est suffisamment loin du cristallite, comme le résultat de l'action de forces tangentielles agissant sur le substrat et distribuées radialement sur le pourtour de chaque cristallite.*

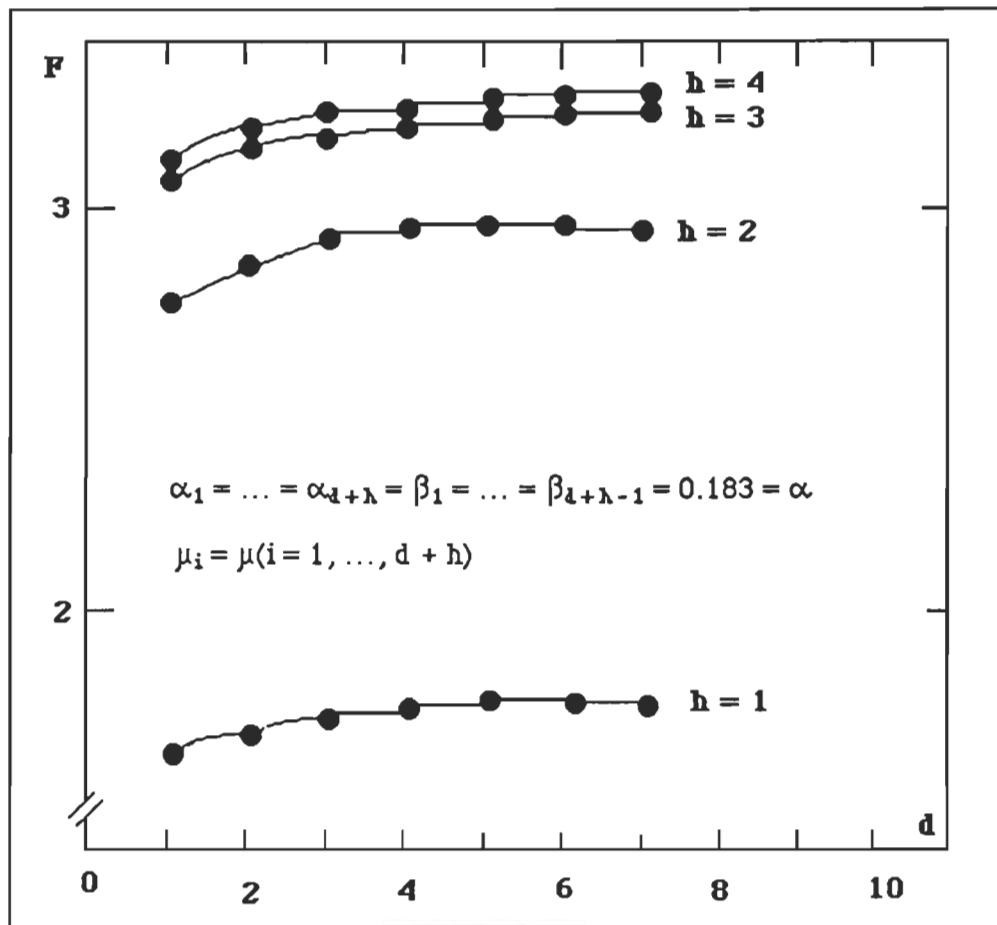


Figure 2.4 Force d'interaction entre une paire de cristallites (en unité arbitraire) en fonction du nombre de couches élastiques prises en compte dans le modèle de Stoop L.C.A. et al.²⁹, (d = nombre de couches élastiques à la partie supérieure du substrat, h = nombre de couches élastiques formant le dépôt)

2.1.3 Modèle élastique de Zanghi J.C.

2.1.3.1 Hypothèses de base du modèle

Les contraintes causées par un cristallite de rayon r_0 dans son substrat, considéré comme un milieu élastique semi-infini, à des distances suffisamment grandes par rapport aux dimensions du cristallite, peuvent apparaître comme le résultat de

l'application de forces tangentielles f , distribuées sur le contour du cristallite et dirigées normalement à ce contour, (fig. 2.5).

Dans le cadre d'une telle hypothèse, l'auteur évalua les différents termes du tenseur des contraintes et les déplacements correspondants, dans le but d'estimer:

- . la force tangentielle f , nécessaire pour créer les déplacements donnés par le modèle élastique de Cabrera N.(paragraphe 2.1.1) et ,
- . l'énergie nécessaire pour former de tels déplacements dans le champ de contraintes σ_{ij} créé par un second cristallite distant de r du premier; le milieu étant considéré comme élastiquement isotrope.

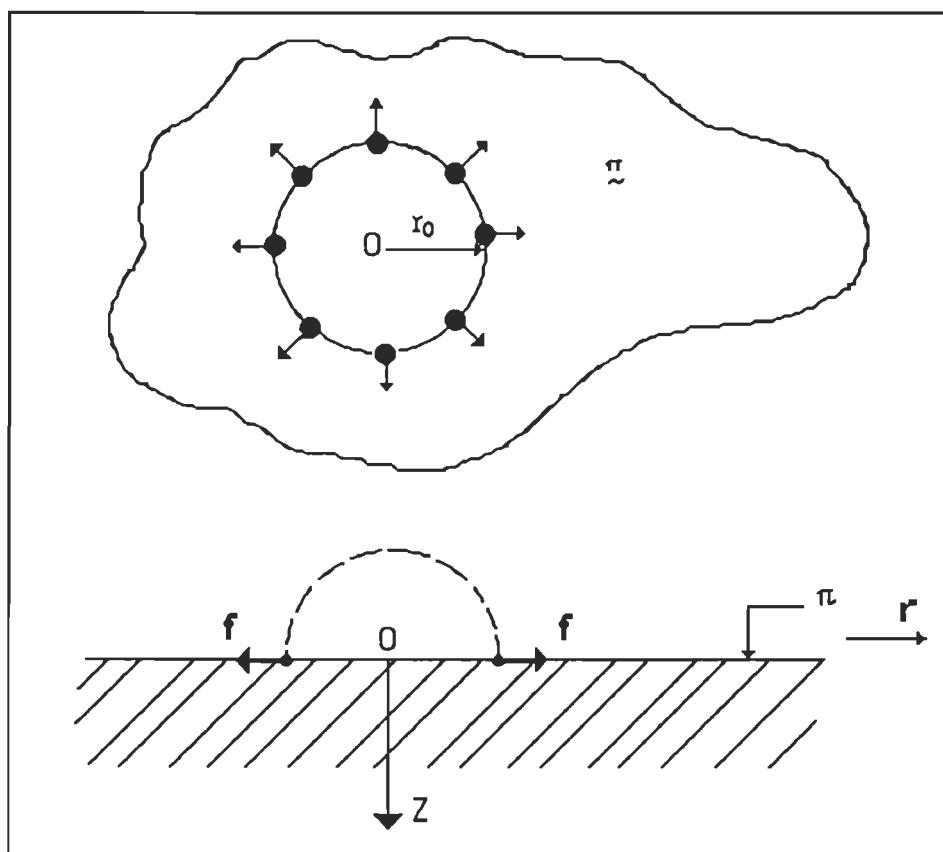


Figure 2.5 Représentation schématique de l'hypothèse de base utilisée dans le modèle élastique du paragraphe 2.1.3.1⁵⁹

2.1.3.2 Calcul des différents termes du tenseur des contraintes et des déplacements correspondant

Les équations d'équilibre, en coordonnées cylindriques (r, θ, z) en fonction des déplacements u, v, w dans les directions r, θ et z peuvent s'écrire:

$$\begin{aligned} \nabla^2 u + \frac{1}{1 - 2\nu_a} \frac{\partial \Delta}{\partial r} - \frac{1}{r} (2 \frac{\partial v}{r \partial \theta} + \frac{u}{r}) &= 0, \\ \nabla^2 v + \frac{1}{1 - 2\nu_a} \frac{\partial \Delta}{r \partial \theta} - \frac{1}{r} (\frac{v}{r} - 2 \frac{\partial u}{r \partial \theta}) &= 0, \\ \nabla^2 w + \frac{1}{1 - 2\nu_a} \frac{\partial \Delta}{\partial z} &= 0, \end{aligned} \quad (2.21)$$

où, ∇^2 est l'opérateur de Laplace en coordonnées cylindriques et Δ la dilatation donnée par :

$$\Delta = \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{u}{r} + \frac{\partial v}{r \partial \theta} + \frac{\partial w}{\partial z} .$$

Il peut être vérifié par substitution directe, que les équations d'équilibre (2.21) sont satisfaites si nous prenons :

$$\begin{aligned} u &= - \frac{\partial^2 \phi}{\partial r \partial z} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \theta}, \\ v &= - \frac{\partial^2 \phi}{r \partial \theta \partial z} - 2 \frac{\partial \psi}{\partial r}, \end{aligned} \quad (2.22)^{56}$$

$$w = 2(1 - v_a) \nabla^2 \phi - \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} ,$$

$$\text{où : } \quad \nabla^4 \phi = 0 \quad , \quad \nabla^2 \psi = 0 .$$

Le champ de contrainte correspondant au champ de déplacement donné par l'équ. (2.22) peut être aisément trouvé, il s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_r}{2\mu_a} &= \frac{\partial}{\partial z} \left(v_a \nabla^2 \phi - \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} \right) + \frac{2}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta \partial r} - \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} , \\ \frac{\sigma_\theta}{2\mu_a} &= \frac{\partial}{\partial z} \left(v_a \nabla^2 \phi - \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \theta^2} \right) - \frac{2}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta \partial r} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} , \\ \frac{\sigma_z}{2\mu_a} &= \frac{\partial}{\partial z} \left\{ (2 - v_a) \nabla^2 \phi - \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right\} , \quad (2.23) \\ \frac{\sigma_{\theta z}}{2\mu_a} &= \frac{\partial}{r \partial \theta} \left\{ (1 - v_a) \nabla^2 \phi - \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right\} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial r \partial z} , \\ \frac{\sigma_{rz}}{2\mu_a} &= \frac{\partial^2}{r \partial \theta \partial z} \left(\frac{\phi}{r} - \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) - 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} - \frac{2}{\partial z^2} . \end{aligned}$$

Considérons maintenant la distribution de contrainte dans un milieu semi-infini, limité par un plan π à $z = 0$, quand ce dernier est chargé tangentiellement sur le pourtour d'une région circulaire de rayon r_0 , (fig. 2.5).

La solution particulière des équs. (2.22) et (2.23), l'axe z étant normal au plan π et dirigé vers l'intérieur du milieu, en conformité avec les conditions aux limites suivantes:

$$\sigma_{zr} = f \cdot \delta(r - r_0) , \quad (2.24a)$$

$$\sigma_{\theta z} = \sigma_z = 0 \text{ sur } \pi \quad \text{et} \quad (2.24b)$$

$$\sigma_{ij} \rightarrow 0 , \quad |r| \rightarrow \infty . \quad (2.24c)$$

s'écrit (appendice A) :

$$u_r(r, z) = \frac{1}{2\mu_a} L(r, z, r_0) f , \quad (2.25a)$$

$$u_z(r, z) = \frac{1}{2\mu_a} M(r, z, r_0) f , \quad (2.25b)$$

$$\sigma_{rr}(r, z) = N(r, z, r_0) f , \quad (2.25c)$$

$$\sigma_{\theta\theta}(r, z) = P(r, z, r_0) f , \quad (2.25d)$$

$$\sigma_{zz}(r, z) = Q(r, z, r_0) f , \quad (2.25e)$$

$$\sigma_{zr}(r, z) = R(r, z, r_0) f , \quad (2.25f)$$

$$\sigma_{\theta z} = \sigma_{rz} = u_\theta = 0 ,$$

où :

$$L = (1 - v)(I_1^0 - I_{-1}^0) - z I_1^1 / 2 ,$$

$$M = -(1 - 2v) I_0^0 - z I_0^1 ,$$

$$N = 2 I_0^1 - z I_0^2 - L/r ,$$

$$P = 2v I_0^1 + L/r ,$$

$$Q = z I_0^2 ,$$

$$R = \{ -I_1^1 + I_{-1}^1 + z(I_1^2 - I_{-1}^2) \} / 2 ,$$

dans lesquelles :

$$I_q^P(r, z, r_0) = -r_0 \int_0^\infty J_1(\xi r_0) J_q(\xi r) P e^{-\xi z} d\xi .$$

2.1.3.3 Forces d'interaction entre cristallites dues au recouvrement de champs de déformation induits par les cristallites dans le substrat

Connaissant les différents termes du tenseur des contraintes et les déplacements correspondants, dans le cadre de l'hypothèse formulée pour ce modèle, Zanghi est en position pour évaluer de façon quantitative:

.la force tangentielle f , nécessaire pour créer des déplacements équivalents à ceux donnés par le modèle élastique de Cabrera N. et,

.la force d'interaction élastique résultante F , entre deux cristallites, dont les centres sont distants de r .

Les déplacements superficiels ($z = 0$) du substrat, à la périphérie du cristallite ($r = r_0$) déterminés d'après le formalisme de Cabrera N., sont rassemblés dans le tableau 2.1, et ceci pour les différents substrats étudiés avec leurs propriétés respectives prises en compte pour les calculs numériques. Les forces tangentielles f , nécessaires pour créer de tels déplacements peuvent se déterminer de la manière suivante :

d'après l'équ. (2.25a), $u_r(r, 0)$ peut s'écrire (appendice A) :

$$u_r(r, z) = \frac{r_0 f}{\pi \mu_a} \left\{ \frac{2(1-v_a)}{k \gamma r_0 r} [E(k) - (1 - \frac{k^2}{2}) F(k)] + \frac{z^2 k}{8(r_0 r)^{\frac{3}{2}}} [\right. \\ \left. (1 - \frac{k^2}{2}) k^{-2} E(k) - F(k)] \right\} , \quad (2.26)$$

et pour $z = 0$,

$$u_r(r) = \frac{r_0 f}{\pi \mu_a} \left\{ \frac{2(1 - v_a)}{k \gamma r_0 r} [E(k) - (1 - \frac{k^2}{2}) F(k)] \right\},$$

avec : $k^2 = 4 r_0 r / (r_0 + r)^2 + z^2$,

$$k'^2 = 1 - k^2, \quad \text{et}$$

$$E(k) = \int_0^{\pi/2} \Delta(\psi) d\psi,$$

$$F(k) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\psi}{\Delta(\psi)},$$

et, $\Delta(\psi) = (1 - k^2 \sin^2 \psi)^{1/2}$.

l'équ. (2.26) divergeant logarithmiquement pour $r = r_0$, nous utiliserons l'approximation suivante $u_r(r) \approx -f(1 - v_a)r_0^2/2\mu_a r^2$ pour $z = 0^{57}$, pour la suite des calculs numériques.

D'ici, on est en mesure d'évaluer quantitativement les forces tangentielles $f(\text{dyne.cm}^{-1})$ pouvant justifier les déplacements obtenus à l'aide du modèle de Cabrera N. et rassemblés dans le tableau 2.1.

L'application numérique donne immédiatement pour les différents substrats étudiés:

| $f(\text{dyne.cm}^{-1})$ | substrat |
|--------------------------|-----------|
| 354 | (100)KI |
| 440 | (100)KCl |
| 629 | (100)NaCl |
| 738 | (100)LiF |

Par ailleurs, toutes les composantes du tenseur des contraintes prenant la forme⁵⁷ :

$$\sigma_{ij} = A_{ij} f S r^{-3}, \quad (2.27)$$

où , S est ici la surface de contact cristallite-substrat, et A_{ij} un facteur numérique de l'ordre de l'unité et constant quand $r \gg r_0$; nous sommes en possession de tous les éléments pour faire une évaluation numérique de l'interaction du déplacement radial (tabl. 2.1) avec le champ de contrainte d'un cristallite similaire.

TABLEAU 2.1
ÉVALUATION NUMÉRIQUE DE L'INTERACTION DU DÉPLACEMENT RADIAL AVEC LE CHAMP DE CONTRAINTE D'UN CRISTALLITE SIMILAIRE

| Nature du dépôt: (111)Au (cristallites désorientés azimutalement par rapport au substrat) | | Caractéristiques du dépôt: $b = 2,88 \times 10^{-8} \text{ cm}$ $\mu_b = \approx 2,7 \times 10^{11} \text{ dyne.cm}^{-2}$ $r_0 = 2 \times 10^{-7} \text{ cm}$ | |
|--|--|--|--|
| Nature du substrat | Paramètre cristallin $a \times 10^{-8} (\text{cm})$ | Module de cisaillement du substrat ⁵⁸ $\mu_a \times 10^{11}$ (dyne.cm ⁻²) | Déplacement à $z = 0$ et $r = r_0$ $u_r(r_0) (\text{cm})$ |
| (100)KI | 5,00 | 0,40 | $2,87 \times 10^{-9}$ |
| (100)KCl | 4,44 | 0,63 | $2,26 \times 10^{-9}$ |
| (100)NaCl | 3,99 | 1,25 | $1,63 \times 10^{-9}$ |
| (100)LiF | 2,85 | 5,15 | $4,64 \times 10^{-10}$ |

En effet, si nous supposons que le déplacement radial $u_r(r_0)$ à $z = 0$ et les composantes de la contrainte sont constants sur une hypothétique surface cylindrique de hauteur h' , telle que définie (fig. 2.6), l'énergie d'interaction élastique peut s'écrire:

$$E_{\text{int}} = \Delta V \cdot p_h \quad (2.28)$$

où, ΔV est l'augmentation de volume de l'hypothétique cylindre de hauteur h' situé immédiatement sous le cristallite, et p_h la somme des contraintes normales à cette surface cylindrique. La force d'interaction correspondante peut alors s'exprimer à l'aide des équs. (2.4), (2.6) et (2.27) par:

$$F = k r^{-4} , \quad (2.29)$$

avec : $k \approx 3 \pi \frac{\lambda}{\lambda_a} A a h' r_0^2 \cdot f .$

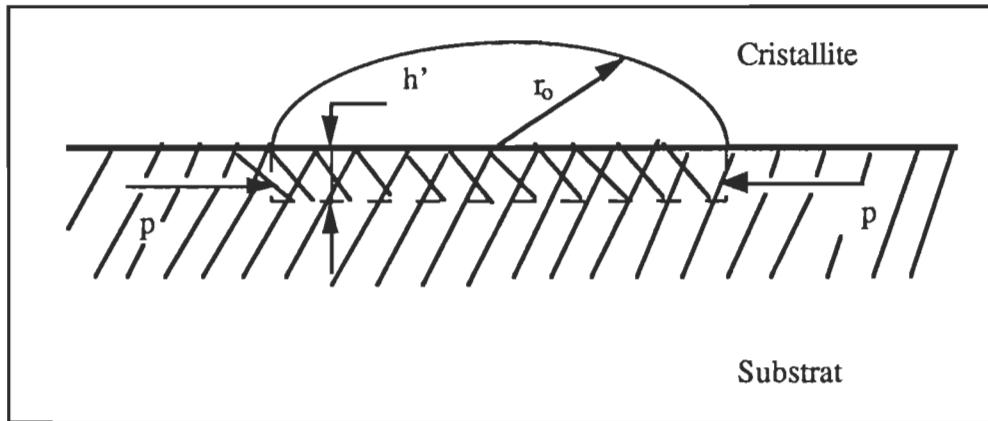


Figure 2.6 Représentation schématique du modèle utilisé

2.2 Discussion

Nous avons présenté dans ce chapitre, les différents modèles élastiques et les remarques découlant de ces derniers qui vont nous servir par la suite pour la discussion sur l'origine des forces d'interaction entre cristallites.

Dans le chapitre suivant, nous allons décrire la méthode numérique et aussi la présentation des résultats.

46. Pashley D.W., Stowell M.J. et Jacobs M.H., Phil.Mag, 1964, 10, 127.
47. Stoop L.C.A et Van Der Merwe J.H., Int.Congress on Crystal Growth, 1974, 4, 163.
- Basset G.A. et Pashley D.W., The Growth, Structure and Mechanical Properties of Evaporated Metal Films, J.Ins.Metals, 1958, 87, 449.
49. Van Der Merwe J.H., J.Appl.Phys, 1963, 34, 117.
50. Thompson E.R., Ph.D.dissertation, University of Virginia Charlottesville, Va, 1966.
51. Gradmann U., Ann.Phys. Leipzig, 1965, 17, 91.
52. Jesser W.A., Matthews J.W. et Kuhlmann-Wilsdorf D., Appl.Phys.Letters, 1966, 9, 176.
53. Jesser W.A. et Kuhlmann-Wilsdorf D., J.Appl.Phys, 1967, 38, 5128.
54. Ball C.A.B., Phys.Stat.Sol, 1970, 42, 357.
55. Jesser W.A. et Kuhlmann-Wilsdorf D., J.Appl.Phys, 1967, 19, 95.
56. Love A.E.H., Mathematical Theory of Elesticity, (Dover, New York), 1944, p.274.
57. Geguzin Y.E., Dzyuba V.L., Indenbom V.L. et Ovcharenco N.N., Sov.Phys.Crystallogr, Dislocations Formed During the Sintering of Solids ("Sintering Rosettes"), 1974, 18, 502.
58. Landolt-Börstein, Elastic Constants of Crystals, (Spring-Verlag, Berlin), 1966, vol. 1 : 8.
59. Zanghi J.C., Interaction entre cristallites sur un support, Thèse de doctorat ès-sciences, Marseille, 1975.

CHAPITRE III

MÉTHODES D'ANALYSE ET RÉSULTATS

Ce chapitre, scindé en trois parties, sera principalement consacré à l'analyse numérique des faits expérimentaux et à la présentation des résultats.

Dans la première partie, une brève description de la procédure technique pour mesurer la fonction de distribution radiale $g(r)$ d'une collection de cristallites, résultant de la déposition des particules d'Au sur un substrat (100) KCl. La seconde résumera les méthodes numériques utilisées pour la détermination du potentiel d'interaction à partir de la fonction de distribution radiale $g(r)$. La troisième sera quant à elle réservée à la présentation des résultats essentiels devant être retenus d'une telle analyse numérique, et ceci dans le but d'amorcer l'identification de l'origine de ces interactions.

3.1 Techniques expérimentales

Avant de commencer notre analyse numérique, il nous est apparu nécessaire de faire une briève description sur la procédure technique qui a permis l'obtention des données expérimentales qui ont servi pour déterminer le potentiel d'interaction entre cristallites.

L'expérience se déroule de la manière suivante: dans une enceinte à ultra-vide, sous une pression résiduelle de 5×10^{-10} à 2×10^{-9} torr, on clive un cristal de KCl à la température ambiante. Un obturateur magnétique permet de libérer un jet de vapeur d'or sous un angle d'incidence de $\theta = 30^\circ$ par rapport à la normale à la surface de clivage (100)KCl. La quasi-ponctualité de la source d'évaporation (cellule de Knudsen) de l'or

permet de s'affranchir des phénomènes de pénombre optique (pour une hauteur de gradin de $1\mu\text{m}$, un trou d'effusion de la cellule de $3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ de diamètre placé à 12 cm de la surface de clivage donne une pénombre de 30 \AA). Après la condensation de l'or, un recuit est alors pratiqué à des températures variant entre 90 C et 120 C durant des temps variables au bout desquels une pellicule de carbone d'épaisseur de 200 \AA fixe les cristallites et permet leur extraction par dissolution du KCl dans l'eau distillée et ainsi il reste les cristallites d'Au encaissés dans la couche de carbone, pour l'observation au microscope électronique.

L'observation de la pellicule de carbone en microscopie électronique révèle le développement de l'ensemble de la surface de clivage. Le gradin élevé qui nous intéresse est reconnaissable par la succession des zones représentées par des variations d'épaisseur du carbone donc de transmission de la réplique (fig. 3.1).

Pour chaque micrographie, on enregistre les coordonnées (x, y) d'environ 500 000 cristallites par un système* à balayage électronique du plan sur lequel sont déposés les cristallites. Les informations obtenues sont ensuite analysées à l'aide d'un analyseur d'images.

Les données expérimentales sont présentées dans le tableau 3.1.

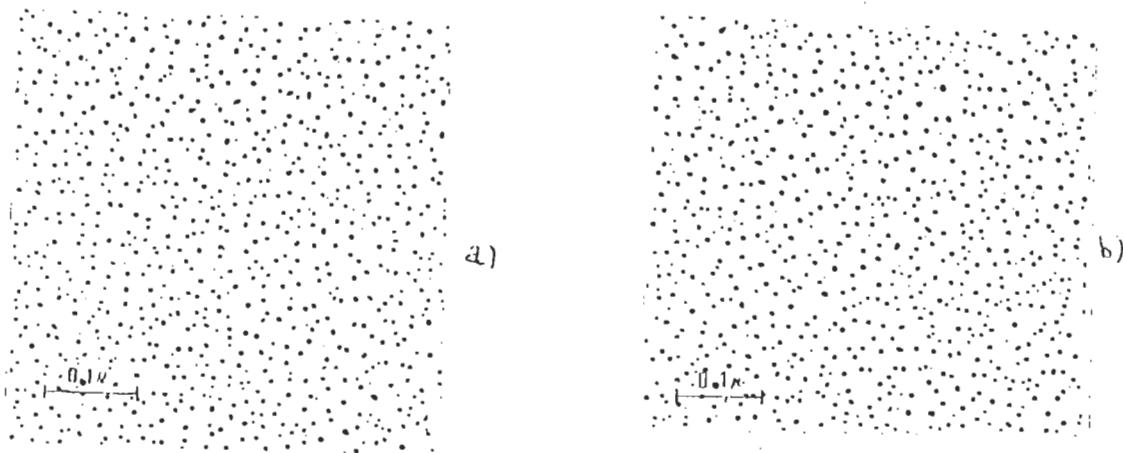


Figure 3.1 Microographies électroniques des cristallites d'Au sur un substrat KCl après déposition à 290 K (a) et recuit du même dépôt à 390 K pendant 15 min²⁴

* Quantimet 720 (Image Analysing Computers)

Tableau 3.1
Données expérimentales pour quelques fonctions de distribution
radiales: Couple Au/(100)KCl.

| Densité ρ_o x 10^{11} (cris/cm 2) | 4,7 | 4,0 | 2,8 | 2,2 | 1,8 | 1,0 |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| r (Å) | g ₁ (r) | g ₂ (r) | g ₃ (r) | g ₄ (r) | g ₅ (r) | g ₆ (r) |
| 50 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 60 | 0,43 | 0,37 | 0,37 | 0,37 | 0,37 | 0,37 |
| 70 | 0,89 | 0,78 | 0,70 | 0,60 | 0,60 | 0,60 |
| 80 | 1,16 | 0,96 | 0,84 | 0,84 | 0,84 | 0,84 |
| 90 | 1,56 | 1,44 | 1,19 | 0,99 | 0,94 | 0,91 |
| 100 | 1,69 | 1,55 | 1,32 | 1,13 | 1,05 | 0,99 |
| 110 | 1,58 | 1,53 | 1,31 | 1,17 | 1,10 | 1,02 |
| 120 | 1,45 | 1,41 | 1,26 | 1,15 | 1,08 | 1,01 |
| 130 | 1,28 | 1,28 | 1,18 | 1,11 | 1,05 | 1,01 |
| 140 | 1,18 | 1,18 | 1,12 | 1,08 | 1,02 | 1,00 |
| 150 | 1,07 | 1,07 | 1,05 | 1,01 | 1,01 | 1,00 |
| 160 | 0,99 | 1,01 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| 170 | 0,94 | 0,98 | 0,96 | 0,98 | 1,00 | 1,00 |
| 180 | 0,89 | 0,94 | 0,96 | 0,97 | 0,98 | 1,00 |
| 190 | 0,91 | 0,95 | 0,96 | 0,99 | 1,00 | 1,01 |
| 200 | 0,94 | 0,96 | 0,98 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| 210 | 0,97 | 0,97 | 0,94 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| 220 | 0,99 | 0,99 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| 230 | 0,99 | 0,99 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| 240 | 1,03 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| 250 | 1,05 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |

g_1, g_2, \dots, g_6 représentent les fonctions de distribution radiales pour différentes densités en fonction de la distance r séparant deux cristallites. Ces distances intercristallites sont données avec une précision de $\pm 1 \text{ \AA}$ par microscopie électronique.

Nous sommes maintenant en possession de données que nous pensons suffisamment précises pour tenter l'analyse des fonctions de distribution radiales obtenues avec des collections de cristallites d'Au sur un substrat (100)KCl. Cette analyse ayant pour but principal la détermination des interactions entre cristallites, quand ces derniers sont mis en équilibre dynamique par un recuit à basse température.

3.2 Analyse numérique des fonctions de distribution radiales obtenues expérimentalement

Dans cette partie, on présente les différentes équations utilisées pour trouver le potentiel d'interaction $u(r)$ entre cristallites à partir des données expérimentales de la fonction de distribution radiale $g(r)$.

Avant de commencer la description de la résolution numérique, il faut mentionner une nette amélioration par rapport à l'ancienne méthode utilisée par mes collègues Essid M.⁶⁰ et Guerchi D.⁶¹. Les raisons qui nous ont poussé à faire cette amélioration seront discutées plus loin.

3.2.1 Description de la méthode d'analyse

Dans cette partie du chapitre, nous présentons les expressions mathématiques nécessaires et les procédures numériques globales utilisées pour trouver le potentiel d'interaction entre cristallites sur un substrat. Le programme qui a servi à déterminer le potentiel d'interaction, ainsi que quelques résultats intermédiaires seront renvoyés à l'appendice B.

Les cinq équations énumérées ci-dessous, représentent l'approximation de Born-Green-Yvon, en deux dimensions dans le cas des interactions isotropes, et qui relient le potentiel d'interaction u à la fonction de distribution radiale g . Ces équations interdépendantes⁶³ doivent être résolues numériquement, en appliquant la méthode itérative pour trouver le potentiel $u(R)$ à partir des données expérimentales de $g(R)$ présentées dans le tableau 3.1.

$$u(R) = - kT \ln g(R) + \rho_0 I_{BGY}(R), \quad (3.1)$$

$$I_{BGY}(R) = \int_0^{\infty} \frac{u'(s)}{kT} g(s) K_{BGY}(R, s) ds, \quad (3.2)$$

$$K_{BGY}(R, s) = \frac{1}{2} \int_{|R-s|}^{R+s} r (g(r) - 1) [\sin^{-1}(Z_1) - \sin^{-1}(Z_2)] dr, \quad (3.3)$$

où:

$$Z_1 = \frac{R^2 - (s^2 + r^2)}{2rs}, \quad (3.4)$$

et

$$Z_2 = \frac{(s^2 + r^2) R^2 - (s^2 - r^2)^2}{2rsR^2}. \quad (3.5)$$

$u(R)$, $g(R)$, k , T et ρ_0 représentent respectivement, le potentiel d'interaction entre cristallites, la fonction de distribution radiale mesurée expérimentalement, la constante de Boltzman, la température absolue du substrat lors de la mise en équilibre des cristallites et la densité du dépôt. La lettre R représente la distance entre deux cristallites, alors que r et s sont les coordonnées bipolaires du troisième cristallite (fig. 3.2).

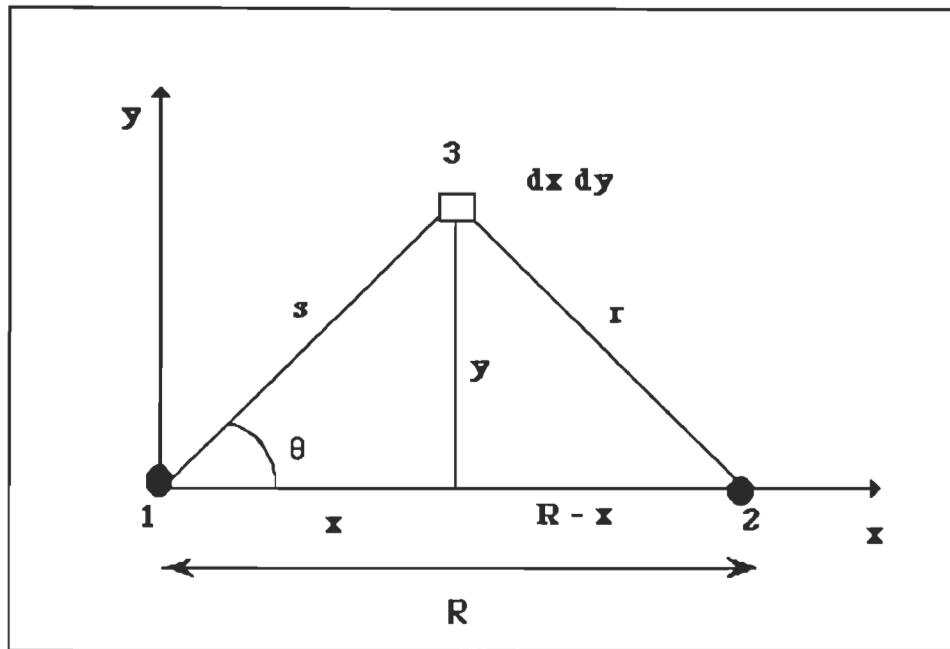


Figure 3.2 Coordonnées bipolaires des cristallites (1,2,3)

Le principe de la résolution numérique, afin de trouver le potentiel d'interaction intercristallites, consiste à calculer en premier l'équ. (3.3) avec ses limites d'intégration puis en second procéder à l'itération à l'aide d'un potentiel initial, et ceci jusqu'à ce qu'une condition soit satisfaite (équ. 3.7).

Pour résoudre $K_{BGY}(R,s)$, l'équ. (3.3) qui ne contient pas $u(R)$, indépendamment de la procédure itérative, on a besoin d'une série de données sur $g(r)$. Pour ce faire, on fait une interpolation des données expérimentales de la fonction de distribution radiale. Il faut souligner qu'on doit faire des tests sur l'ordre d'interpolation pour que la fonction débute à la valeur minimum 50 (valeur limite de deux cristallites en contact), qui est le diamètre moyen des cristallites d'Au déposés sur un substrat (100)KCl à une température fixée.

Une fois le calcul fait, les équs. (3.1) et (3.2) sont réduites à une simple équation intégrale puis on procède à l'itération.

Cependant, comme pour toutes les méthodes itératives, on a besoin d'une condition initiale pour démarrer le processus d'itération. En analysant les différentes valeurs de la densité surfacique de cristallites déposés sur le substrat, on constate que cette dernière est relativement faible (ρ_0 est de l'ordre de 10^{11} cristallites cm^{-2}). Donc, on peut négliger le terme contenant ρ_0 devant les deux autres termes de l'équ. (3.1) et commencer le processus d'itération par la condition:

$$\frac{u(R)}{KT} = - \ln[ig(R)] , \quad (\text{ig: interpolation de } g) . \quad (3.6)$$

Les équs. (3.1) et (3.2) sont itérées jusqu'à ce que la condition suivante soit satisfaite:

$$\Omega \equiv \sum_{j=1}^N |u_n(R_j) - u_{n-1}(R_j)| < 10^{-4} , \quad (3.7)$$

où , u_n correspond au potentiel d'interaction obtenu après la $n^{\text{ième}}$ itération .

3.2.2 Discussion

Tout d'abord, il faut souligner le travail de la première équipe formée d'Essid M., Guerchi D. et moi-même. Notre tâche était d'adapter la méthode numérique à notre problème en utilisant le logiciel "MATHEMATICA"⁶² installé sur un PC 486, 50 MHZ, et ceci au moyen d'un programme relativement simple. Nous nous sommes heurtés à plusieurs difficultés comme par exemple pour résoudre les équations de Born-Green-Yvon. Il a fallu trouver une expression analytique de $g(r)$, et ceci à l'aide d'un calcul long et souvent ardu, de la forme:

$$g(r) = 1 - \frac{A \cos(Br - C) \exp(-Dr)}{r} ,$$

où , A, B, C et D sont des constantes à déterminer pour approximer la courbe expérimentale. Le calcul des $K_{BGY}(R,s)$ prend un temps fou. Ces dernières sont par la suite entrées manuellement dans des fichiers indépendants pour être utilisées dans la procédure itérative qui servira à déterminer le potentiel d'interaction entre cristallites. De même les singularités qu'il a fallu enlever. Tout ceci nous a motivé à faire des améliorations considérables sur notre ancienne méthode numérique qui consistait à

passer des points expérimentaux à une fonction de distribution radiale $g(R)$ analytique qui était utilisée dans la suite des calculs.

Comme on le sait déjà, on est en possession de données expérimentales d'une très grande précision puisque les cristallites sont positionnés à $\pm 1 \text{ \AA}$. Avec l'approximation qu'on fait en cherchant l'expression analytique pour $g(r)$, on manque de cohérence expérimentale. Cette nouvelle méthode consiste à faire une interpolation sur les points expérimentaux qui sera utilisée dans la suite des calculs. Elle présente des avantages à savoir : gain en temps de calcul considérable; le calcul de $K_{BGY}(R,s)$ se fait par pas de 1 \AA et non par pas de 5 \AA (comme dans l'ancienne méthode). Ceci a un impact sur la précision et sur les oscillations de la fonction $K_{BGY}(R,s)$ qu'on remarque sur la figure 3.3 obtenue avec l'ancienne méthode⁶⁰ et ceci même pour des valeurs proches de 500 \AA . Ces oscillations disparaissent avec la nouvelle méthode de calcul de $K_{BGY}(R,s)$ (utilisation de l'interpolation des points expérimentaux au lieu d'utiliser une fonction analytique représentant la fonction de distribution radiale) (appendice B), (fig. 3.4). Pour toutes ces raisons, l'amélioration de la structuration du programme a été jugée nécessaire.

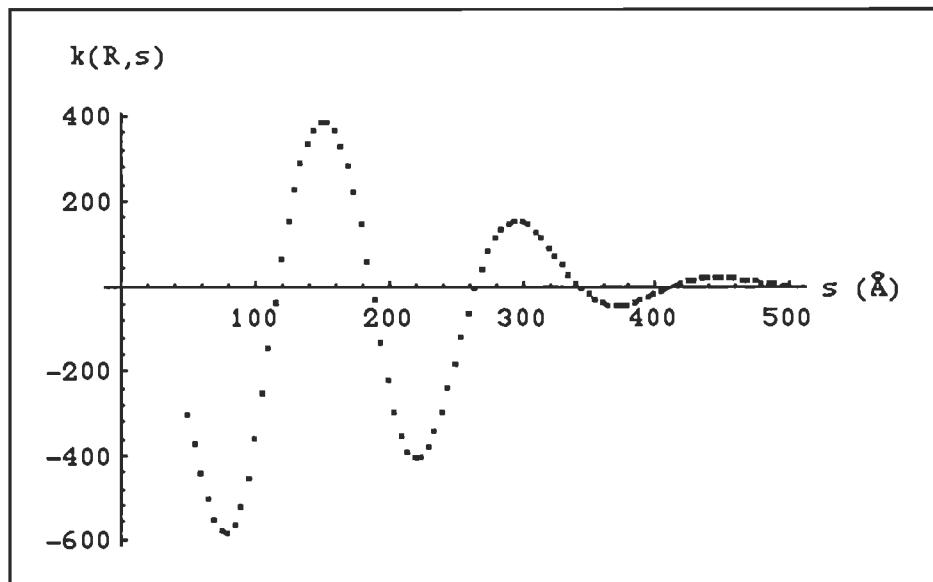


Figure 3.3 $K_{BGY}(R,s)$ en fonction de s pour $R = 150 \text{ \AA}$ obtenue par l'ancienne méthode

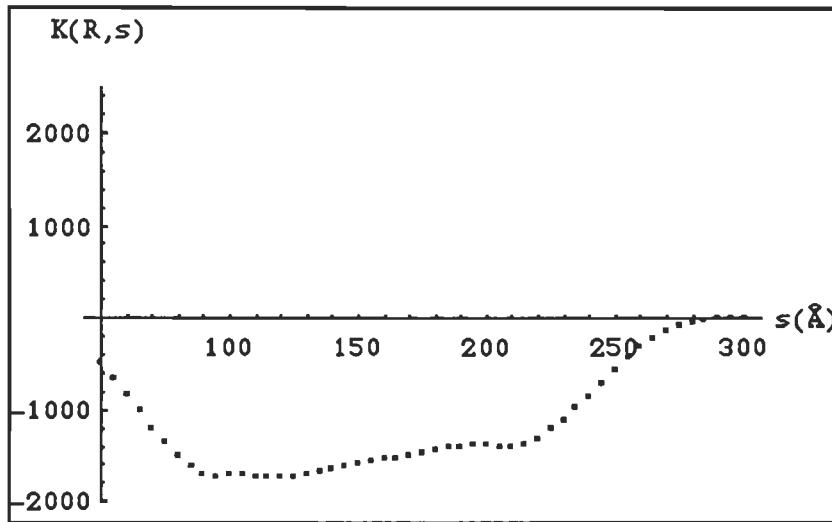


Figure 3.4 $K_{BGY}(R,s)$ en fonction de s pour $R = 150 \text{ \AA}$ obtenue par la nouvelle méthode

Dans le paragraphe précédent, nous avons décrit la résolution numérique des équations de Born-Green-Yvon, reliant le potentiel d'interaction entre cristallites et la fonction de distribution radiale pour une collection de cristallites sur un substrat.

Dans ce qui suit, nous allons présenter les résultats de notre analyse numérique.

3.3 Résultats

Dans ce paragraphe, nous présentons en premier le potentiel d'interaction entre cristallites. En second, la force d'interaction intercristallites.

3.3.1 Potentiel d'interaction entre cristallites

Pour trouver le potentiel d'interaction, on répète la procédure itérative, jusqu'à ce que la condition (équ. 3.7) soit satisfaite.

Les données suivantes sont les résultats de l'équ. (3.7) des itérations pour trouver le potentiel final.

| | | | |
|--------------------------------|----------|---|------------------------|
| la première itération donne : | Ω | = | 0,319 |
| la deuxième itération donne : | Ω | = | 0,0286 |
| la troisième itération donne : | Ω | = | 0,00259 |
| la quatrième itération donne : | Ω | = | 0,0002588 |
| la cinquième itération donne : | Ω | = | $0,215 \times 10^{-4}$ |

Ceci pour la fonction de distribution radiale $g(r) = d_3$,

$d_3 = \{(50, 0,00), \{60, 0,43\}, \{70, 0,83\}, \{80, 1,08\}, \{90, 1,26\}, \{100, 1,34\},$
 $\{110, 1,33\}, \{120, 1,22\}, \{130, 1,11\}, \{140, 1,04\}, \{150, 1,00\},$
 $\{160, 1,00\}, \{170, 1,00\}, \{180, 1,00\}, \{190, 1,00\}, \{200, 1,00\},$
 $\{210, 1,00\}, \{220, 1,00\}, \{230, 1,00\}, \{240, 0,83\}, \{250, 0,83\},$
 $\{260, 1,00\}, \{270, 1,00\}, \{280, 1,00\}, \{290, 1,00\}, \{300, 1,00\},$
 $\{310, 1,00\}, \{320, 1,00\}, \{330, 1,00\}, \{340, 1,00\}, \{350, 1,00\},$
 $\{360, 1,00\}, \{370, 1,00\}, \{380, 1,00\}, \{390, 1,00\}, \{400, 1,00\},$
 $\{410, 1,00\}, \{420, 1,00\}, \{430, 1,00\}, \{440, 1,00\}, \{450, 1,00\},$
 $\{460, 1,00\}, \{470, 1,00\}, \{480, 1,00\}, \{490, 1,00\}, \{500, 1,00\},$
 $\{510, 1,00\}, \{520, 1,00\}, \{530, 1,00\}, \{540, 1,00\}, \{550, 1,00\},$
 $\{560, 1,00\}, \{570, 1,00\}, \{580, 1,00\}, \{590, 1,00\}, \{600, 1,00\},$
 $\{610, 1,00\}.$

Une fois le potentiel d'interaction final est obtenu (fig. 3.5), nous cherchons une fonction approximative de ce dernier, et avec la fonction "Fit" du logiciel "MATHÉMATICA"⁶², on trouve les constantes de son expression analytique. Ceci, dans le but de décomposer le potentiel en deux parties, l'une attractive et l'autre répulsive.

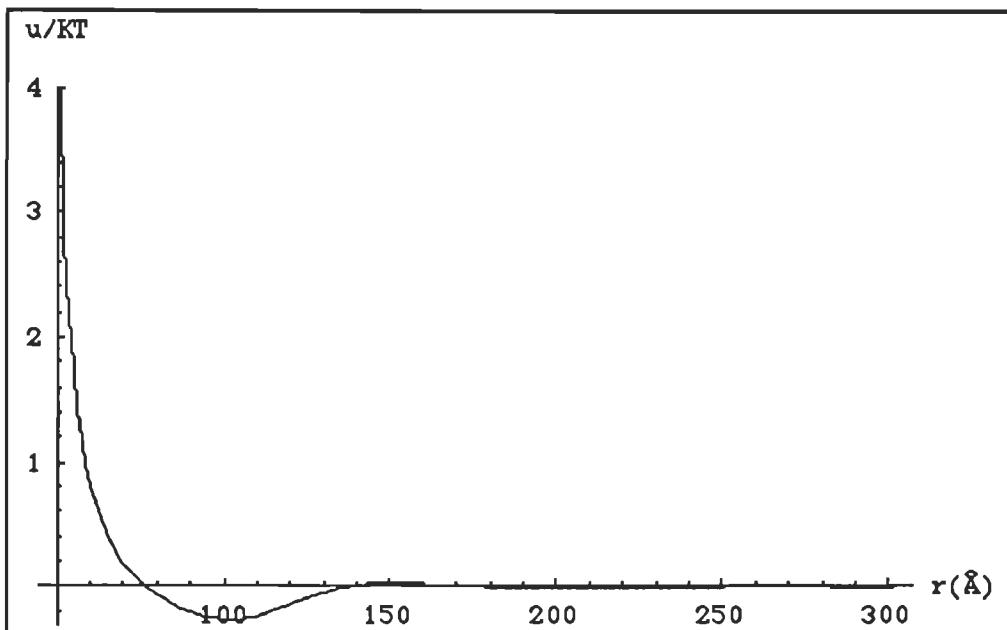


Figure 3.5 Potentiel d'interaction u/kT entre cristallites en fonction de r en Å

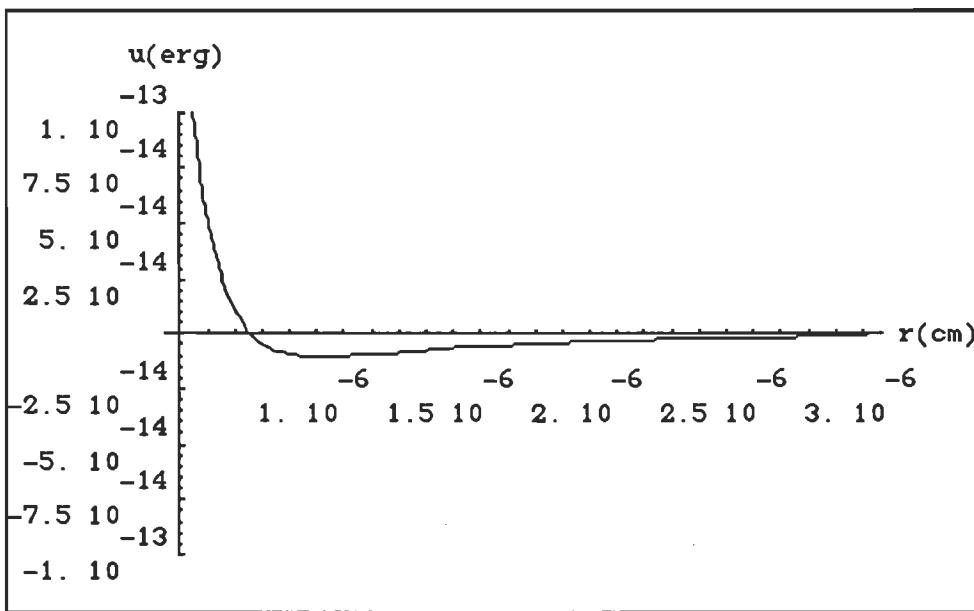


Figure 3.6 Fit du potentiel d'interaction théorique (fig 3.5) exprimé en erg en fonction de r en cm

Ce type de potentiel donne naissance à des forces répulsives et attractives entre cristallites, mais en premier lieu, on calcule la force d'interaction entre cristallites.

3.3.2 Force d'interaction intercristallites

Pour avoir une idée de l'ordre de grandeur de la fonction d'interaction entre cristallites, et compte tenu des objectifs que nous nous sommes fixés, il suffit de prendre la dérivée de la fonction "Fit" du potentiel d'interaction (fig. 3.6) après son interpolation; ce qui donne la force d'interaction entre cristallites (fig. 3.7).

$$F = - \frac{du}{dr}$$

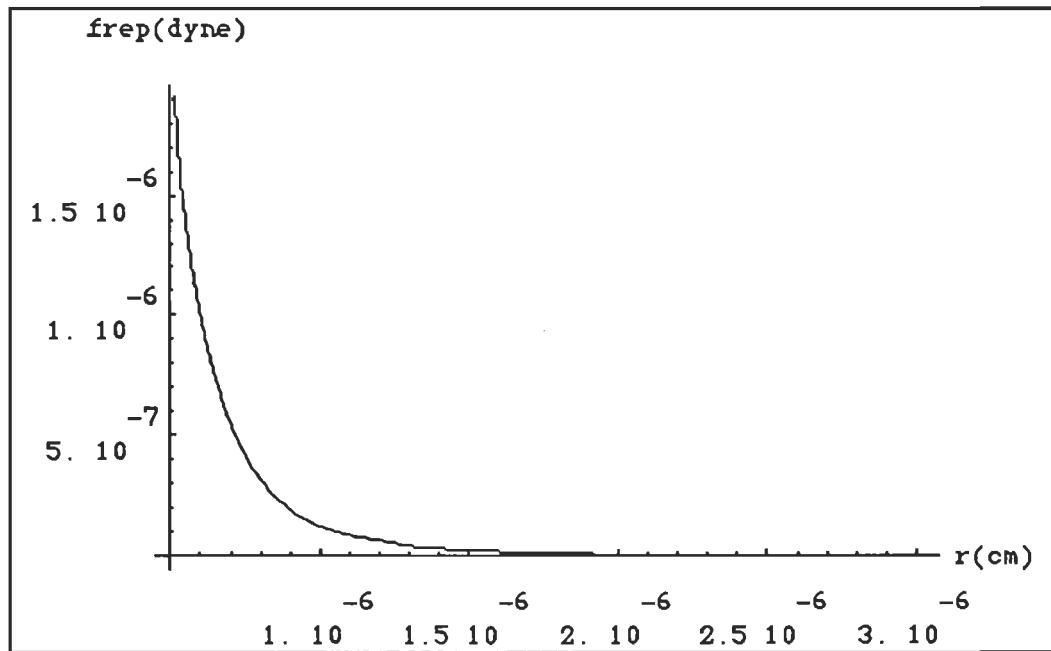


Figure 3.7 Force d'interaction répulsive entre une paire de cristallites d'Au sur (100)KCl en fonction de r en cm

3.3.3 Discussion

On note, que seule la force d'interaction répulsive doit être prise en considération car la contribution attractive est très faible lorsque r est de l'ordre du diamètre moyen des cristallites. Ceci vérifie notre hypothèse à savoir que deux cristallites ont tendance à se repousser lorsqu'ils sont presque en contact.

Le potentiel d'interaction s'annule pour des valeurs de r supérieures à 150 Å (fig. 3.5). Ceci vérifie l'hypothèse selon laquelle le potentiel d'interaction entre deux cristallites, devient négligeable, pour une distance r égale ou supérieure à trois fois le diamètre moyen d'un cristallite.

3.4 Conclusion

Les quelques résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre, nous ont permis, d'évaluer quantitativement les forces d'interactions mises en jeu entre cristallites.

Compte tenu de ces nouveaux résultats, nous essaierons au cours du chapitre IV de déterminer l'origine des interactions répulsives mises en évidence, dans ce chapitre.

60. Essid M., Comportement collectif d'une population de cristallites d'Au sur un substrat (100)KCl, Mémoire de maître es-sciences, U.Q.T.R, 1994.
61. Guerchi D., Équation de Born-Green-Yvon pour un système à deux dimensions, Mémoire de maître ès-sciences, U.Q.T.R, 1994.
62. Mathematica, A system for doing mathematics by computer, Stephen Wolfram, Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1991.
63. Elision M.Chan, Two dimensional Born-Green-Yvon and other integral equation, J. phys. C: Solid State Phys., 1977, 10.

CHAPITRE IV

DISCUSSION SUR L'ORIGINE DE LA FORCE D'INTERACTION ENTRE CRISTALLITES

Dans ce chapitre, nous analyserons successivement les diverses origines possibles de la nature des interactions mises en évidence au chapitre III.

4.1 Origines possibles

Dans ce paragraphe, nous comparerons nos résultats expérimentaux avec ce que l'on serait en droit d'attendre d'interaction du type:

électromagnétique,
électrostatique,
élastostatique.

4.1.1 Origine électromagnétique

L'évaluation numérique de ce type d'interaction, équs. (1.14) et (1.15), (les constantes diélectriques prises dans a), b), c), d) et e)¹, dans le cas des substrats KCl et NaCl, pour:

1

- a) ABELLES F. et MATHIEU J.P., Annales de Physique, 1958, 3, p. 5-31.
- b) STEPHAN G., Thèse de doctorat es-sciences, Rennes, 1970.
- c) BENNET H.E. et BENNET J.M., Proc.Int.Coll.Paris (Abeles, Paris), 1965, p.175.
- d) GEHNSON P.B. et CHRISTY R.W., Phys.Rev., 1972, 5, 4370.
- e) COOPER B.R., EHRENREICH H. et PHILIPP H.R., Phys.Rev., 1965, 138, 495.

$$a_{\text{par}} = 40 \text{ \AA} ,$$

$$a_{\text{par}} / a_{\perp} = 1,5 ,$$

donne:

| | $F_0 \times 10^{-9}$ (dyne) | $F_0 \times 10^{-9}$ (dyne) |
|--------------------------|------------------------------|------------------------------|
| $x = r / a_{\text{par}}$ | KCl | NaCl |
| 1,25 | 1,70 | 1,85 |
| 2,00 | 0,31 | 0,46 |
| 2,75 | 0,20 | 0,25 |

$$\text{et } F_T \approx 0,01 F_0 .$$

Une telle évaluation montre, que cette origine est difficilement acceptable pour justifier nos résultats expérimentaux qui sont de l'ordre de 10^{-6} dyne.

4.1.2 Origine électrostatique

Si nous comparons nos résultats d'analyse numérique avec ce que l'on serait en droit d'attendre d'interactions dues à la formation d'une double couche à l'interface dépôt-substrat, (paragraphe 1.2, chapitre I), nous constatons un désaccord fondamental. En effet, les forces d'interactions dues à la formation de cette double couche sont beaucoup plus faibles que celles mesurées expérimentalement. Dans le cas du couple Au/NaCl, l'application numérique pour :

$$a_{\text{par}} = 40 \text{ \AA} ,$$

$$a_{\text{par}} / a_{\perp} = 1,5 ,$$

$$r = 60 \text{ \AA} ,$$

$$\alpha = 60^0 ,$$

$$V_{Au} = 4,3 \text{ V}^{(2)} ,$$

$$V_{NaCl} \cong 4,2 \text{ V}^{(2)} ,$$

donne $F_d \approx 10^{-9}$ dyne (équ. (1.18)). Il en est de même pour les autres couples étudiés. Il semble donc, qu'en aucun cas ces forces ne puissent dépasser 10^{-8} dyne.

Ces forces sont donc du même ordre de grandeur que celles précédemment déterminées (paragraphe 1.1).

4.1.3 Origine élastostatique

Les modèles élastiques sont d'une utilisation difficile pour l'analyse de nos résultats d'analyse numérique. Mais il faut mentionner le rôle joué par certains paramètres dans le modèle de Stoop L.C.A et Van Der Merwe J.H.

En effet, l'analyse numérique de l'équ. (2.20) pour $d + h > 2$, fait ressortir le rôle joué par les couches (élastiques) supérieures du substrat sur l'énergie d'interaction entre une paire de cristallites.

Une évaluation théorique de la constante k de l'équ. (2.29) peut se faire avec $h' = a$; ce qui revient à ne considérer que l'énergie d'interaction du déplacement radial de la première couche avec le champ de contrainte σ_{ij} dû à un cristallite similaire.

L'ordre de grandeur de la force d'interaction intercristallites dépasse 10^{-8} dyne.

⁽²⁾Handbook of Thermoionic Properties, (Plenum Press, New York), 1966, p.60-86.

4.2 Discussion

Si nous comparons nos résultats expérimentaux relatifs aux forces d'interactions avec les évaluations numériques faites dans les paragraphes 4.1.1 et 4.1.2, il nous paraît alors difficile de retenir l'une ou l'autre de ces origines, électrostatique (10^{-9} dyne) et électromagnétique (10^{-9} dyne), pour justifier nos résultats déduits de l'analyse numérique (10^{-7} dyne) (chapitre III). En effet, les interactions dues à la formation d'une double couche et aux fluctuations électromagnétiques sont beaucoup plus faibles que nos résultats expérimentaux.

Ainsi, et pour ces raisons et d'après l'évaluation de la grandeur de la force d'interaction intercristallites, il nous semble logique d'accepter l'origine élastique (10^{-7} dyne).

Cabrera (1965) a montré, lorsque des cristallites sont accolés sur un substrat, qu'il en résulte une déformation dans le dépôt et le substrat afin que les paramètres de l'épitaxie s'adaptent dans l'interface. Les déformations dans le substrat débordent en dehors de l'aire de contact du cristallite et décroissant en r^{-3} . De ce fait, deux cristallites, dont les champs de déformation se superposent, doivent subir une répulsion. Zanghi et al. (1975), partant de Cabrera (1965), ont donné une formulation en élasticité continue selon les propriétés élastiques des substrats. Ce qui confirme les résultats de Métois et al. (1977), qui ont observé directement la mobilité de translation, de rotation et répulsion entre cristallites.

4.3 Conclusion

Le phénomène de coalescence dynamique entre cristallites peut se concevoir en présence de ces forces d'interaction. La fréquence de rencontre de deux cristallites mobiles doit être proportionnelle selon la théorie des collisions binaires à $\delta D \rho^2$, D étant le coefficient de diffusion des cristallites et ρ leur nombre par unité de surface et δ un facteur d'efficacité de choc. Ainsi, quelle que soit la nature de cette force répulsive entre cristallites, on sait que tous les chocs intercristallites ne peuvent pas être efficaces. La

nature répulsive des forces intercristallites explique l'inefficacité de certains chocs dans un mouvement Brownien des cristallites. Le facteur d'efficacité associé à ce potentiel est compris entre 10^{-1} et 10^{-3} .

CONCLUSION

Dans le présent travail, et dans le but de donner un sens à la coalescence dynamique dans le processus de formation des couches minces, on est amené à l'étude systématique du comportement des fonctions de distribution radiales qui nous ont permis d'évaluer les forces d'interaction entre cristallites d'Au d'une collection mise à l'équilibre par recuit, sur le substrat KCl.

Pour ce faire, le programme mis au point (annexe B), nous a permis d'évaluer le potentiel d'interaction intercristallites à partir des données expérimentales de la fonction de distribution radiale. La résolution numérique a été faite au moyen de l'approximation de Born-Green-Yvon en deux dimensions dans le cas des interactions isotropes et en se basant sur une méthode itérative.

Après examen de ces interactions et leurs origines possibles, nous avons été amené à proposer une origine élastique pour justifier nos résultats expérimentaux, et ceci pour les deux raisons suivantes:

- . l'évaluation numérique des interactions d'origine électromagnétique et électrostatique, nous ont amené à des valeurs beaucoup trop faibles et (ou) à des incompatibilités par rapport à nos résultats expérimentaux.

- . l'évolution des interactions mesurées expérimentalement avec certains paramètres caractéristiques des collections semble répondre aux prévisions faites par Cabrera N.⁸ et Stoop L.C.A. et Van der Merwe J.H.²⁹.

Le facteur d'efficacité de choc δ , résultant de la barrière d'activation ΔG qui doit être surmontée au cours du choc, a été évalué et trouvé élevé par rapport au facteur déterminé expérimentalement. Ainsi, quelle que soit la nature de cette force répulsive

entre cristallites, on sait que tous les chocs intercristallites ne peuvent pas être efficaces.

La différence entre le $\delta = 10^{-1}$ provenant de l'analyse des fonctions de distribution radiales et le $\delta = 10^{-6}$ (p.8) provenant de l'étude de la coalescence dynamique est vraisemblablement due à une anisotropie du substrat ((100)KCl), se traduisant par une anisotropie du potentiel d'interaction entre cristallites. Le facteur d'efficacité est donc vraisemblablement anisotope dans le plan (100) du substrat.

Néanmoins, on constate une nette amélioration dans la compréhension des interactions intercristallites dans le cas isotrope. Par contre, on reste intrigué par le cas anisotrope.

APPENDICE A**SOLUTIONS DES ÉQUATIONS D'ÉQUILIBRE**

APPENDICE A

SOLUTIONS DES ÉQUATIONS D'ÉQUILIBRE

Pour obtenir la solution des équs. (2.21 et 2.22, paragraphe 2.1.3.2), nous pouvons écrire les fonctions biharmoniques ϕ et harmonique ψ sous les formes suivantes:

$$\begin{aligned}\phi(r, \theta, z) &= \sum_{m=0}^{\infty} \phi_m(r, z) \cos m\theta - \overline{\phi_m}(r, z) \sin m\theta , \\ \psi(r, \theta, z) &= \sum_{m=0}^{\infty} \psi_m(r, z) \sin m\theta - \overline{\psi_m}(r, z) \cos m\theta .\end{aligned}\tag{A.1}$$

Nous supposerons $\overline{\phi_m} = \overline{\psi_m} = 0$ ³, et ne considérons qu'une seule valeur de m dans les équs. (A.1). Il peut être aisément montré que ϕ_m et ψ_m sont les solutions des équations différentielles partielles suivantes:

$$\nabla_m^4 \phi_m = \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{m^2}{r^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)^2 \phi_m = 0 ,\tag{A.2}$$

³ Les calculs qui suivent restent valables si nous écrivons $\cos(m\theta + \frac{1}{2}\pi) = -\sin m\theta$, $\sin(m\theta + \frac{1}{2}\pi) = \cos m\theta$ au lieu de $\cos m\theta$, $\sin m\theta$. Alors la solution correspondant à $\overline{\phi_m}$ et $\overline{\psi_m}$ peut être obtenue en faisant les remplacement suivants:

$$\begin{array}{ll}\cos m\theta \rightarrow -\sin m\theta & \sin m\theta \rightarrow \cos m\theta \\ \overline{\phi_m} \rightarrow \overline{\phi_m} & \overline{\psi_m} \rightarrow \overline{\psi_m}\end{array}$$

$$\nabla_m^2 \psi_m = \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{m^2}{r^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_m = 0 . \quad (\text{A.3})$$

Utilisant les formules bien connues pour les fonctions de Bessel⁴ nous pouvons écrire que:

$$\int_0^\infty r \nabla_m^4 \phi_m J_m(\xi r) dr = \left(\frac{d^2}{dz^2} - \xi^2 \right)^2 \int_0^\infty r \phi_m J_m(\xi r) dr = 0 , \quad (\text{A.4})$$

$$\int_0^\infty r \nabla_m^2 \psi_m J_m(\xi r) dr = \left(\frac{d^2}{dz^2} - \xi^2 \right) \int_0^\infty r \psi_m J_m(\xi r) dr = 0 . \quad (\text{A.5})$$

Maintenant, si nous écrivons:

$$G_m(\xi, z) = \int_0^\infty r \phi_m(r, z) J_m(\xi r) dr , \quad (\text{A.6})$$

$$H_m(\xi, z) = \int_0^\infty r \psi_m(r, z) J_m(\xi r) dr , \quad (\text{A.7})$$

nous obtenons le résultat que si ϕ_m et ψ_m sont les solutions des équations différentielles partielles (A.2) et (A.3), alors leurs transformées d'Hankel G_m et H_m doivent être les solutions des équations différentielles ordinaires:

⁴ (64) p.61

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} - \xi^2\right)^2 G_m(\xi, z) = 0 , \quad (A.8)$$

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} - \xi^2\right) H_m(\xi, z) = 0 , \quad (A.9)$$

les solutions générales de (A.8) et (A.9) sont ⁵:

$$G_m(\xi, z) = (A_m + B_m z)e^{\xi z} + (C_m + D_m z)e^{-\xi z} , \quad (A.10)$$

$$H_m(\xi, z) = E_m e^{\xi z} + F_m e^{-\xi z} , \quad (A.11)$$

où les constantes arbitraires A_m, \dots, F_m doivent être déterminées à partir des conditions aux limites.

Une fois que ces constantes ont été déterminées, G_m et H_m sont des fonctions connues de z et du paramètre ξ , et les expressions pour ϕ_m et ψ_m peuvent être obtenues au moyen de l'inversion d'Hankel⁵:

$$\phi_m(\xi, z) = \int_0^\infty \xi G_m(\xi, z) J_m(\xi r) d\xi , \quad (A.12)$$

$$\psi_m(\xi, z) = \int_0^\infty \xi H_m(\xi, z) J_m(\xi r) d\xi . \quad (A.13)$$

⁵ (64) p.48

Maintenant, nous considérons la transformation des expressions donnant le déplacement et les composantes de la contrainte en relations faisant appel à G_m et H_m et à leurs dérivées.

Substituant un des termes de (A.1) dans l'expression de w dans l'équ. (2.22, paragraphe 2.1.3.2, chapitre II), nous obtenons:

$$w = [2(1 - \nu) \nabla_m^2 \phi_m - \frac{\partial^2 \xi_m}{\partial z^2}] \cos m\theta .$$

Si nous multiplions des deux côtés de l'équation ci-dessus par $rJ_m(\xi r)$ et intégrons par rapport à r entre 0 et ∞ nous obtenons ⁶:

$$\int_0^\infty r w J_m(\xi r) dr = [(1 - 2\nu) \frac{d^2 G_m}{dz^2} - 2(1 - \nu) \xi^2 G_m] \cos m\theta ,$$

ce qui après inversion donne ⁷:

$$w = \int_0^\infty [(1 - 2\nu) \frac{d^2 G_m}{dz^2} - 2(1 - \nu) \xi^2 G_m] \cos m\theta J_m(\xi r) dr . \quad (A.14)$$

Par une similaire procédure, l'expression pour σ_z peut être obtenue. Par l'établissement de combinaisons de composantes cylindriques de déplacement et contrainte et l'exécution de calculs analogues, nous obtenons :

⁶ (64) p.454

⁷ (64) p.52

$$\left(\frac{u}{\cos m\theta} + \frac{v}{\sin m\theta} \right) = \int_0^\infty \left(\frac{dG_m}{dz} + 2H_m \right) \xi^2 J_{m+1}(\xi r) d\xi ,$$

$$\left(\frac{u}{\cos m\theta} - \frac{v}{\sin m\theta} \right) = - \int_0^\infty \left(\frac{dG_m}{dz} - 2H_m \right) \xi^2 J_{m-1}(\xi r) d\xi ,$$

$$\left(\frac{\sigma_r}{\cos m\theta} - \frac{\sigma_\theta}{\cos m\theta} \right) = 2\mu \int_0^\infty [2v \frac{d^3 G_m}{dz^3} + (1-2v)\xi^2 \frac{dG_m}{dz}] \xi J_m(\xi r) d\xi ,$$

$$\left(\frac{\sigma_{\theta z}}{\sin m\theta} - \frac{\sigma_{z r}}{\cos m\theta} \right) = 2\mu \int_0^\infty [v \frac{d^2 G_m}{dz^2} + (1-v)\xi^2 G_m + \frac{dH_m}{dz}] \xi^2 J_{m+1}(\xi r) d\xi ,$$
(A.15)

$$\left(\frac{\sigma_{\theta z}}{\sin m\theta} - \frac{\sigma_{z r}}{\cos m\theta} \right) = 2\mu \int_0^\infty [v \frac{d^2 G_m}{dz^2} + (1-v)\xi^2 G_m - \frac{dH_m}{dz}] \xi^2 J_{m-1}(\xi r) d\xi ,$$

$$\left(\frac{\sigma_r}{\cos m\theta} + \frac{2\mu u}{r \cos m\theta} + \frac{2\mu v}{r \sin m\theta} \right) = 2\mu \int_0^\infty [v \frac{d^3 G_m}{dz^3} + (1-v)\xi^2 G_m] \xi J_m(\xi r) d\xi ,$$

$$\left(\frac{\sigma_{r\theta}}{\sin m\theta} + \frac{2\mu u}{r \cos m\theta} + \frac{2\mu v}{r \sin m\theta} \right) = 2\mu \int_0^\infty H_m \xi^3 J_m(\xi r) d\xi .$$

À partir de ces équations nous pouvons trouver les expressions donnant les composantes du déplacement et de la contrainte en fonction de G_m , H_m et de leurs dérivées. Les expressions générales pour les composantes du déplacement et de la contrainte peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned}
 u &= \frac{1}{2} \sum_{m=0}^{\infty} [U_{m+1}(r, z) - V_{m-1}(r, z)] \cos m\theta , \\
 v &= \frac{1}{2} \sum_{m=0}^{\infty} [U_{m+1}(r, z) + V_{m-1}(r, z)] \sin m\theta , \tag{A.16}
 \end{aligned}$$

$$w = \sum_{m=0}^{\infty} \left[\int_0^{\infty} \left\{ (1 - 2v) \frac{d^2 G_m}{dz^2} - 2(1 - v) \xi^2 G_m \right\} \xi J_m(\xi r) d\xi \right] \cos m\theta ,$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\sigma_r}{2\mu} &= \sum_{m=0}^{\infty} \left[\int_0^{\infty} \left\{ v \frac{d^3 G_m}{dz^3} + (1 - v) \xi^2 \frac{d^2 G_m}{dz^2} \right\} \xi J_m(\xi r) d\xi \right. \\
 &\quad \left. - \frac{(m+1)}{2r} U_{m+1} - \frac{(m-1)}{2r} V_{m-1} \right] \cos m\theta ,
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\sigma_\theta}{2\mu} &= \sum_{m=0}^{\infty} \left[v \int_0^{\infty} \left\{ \frac{d^3 G_m}{dz^3} - \xi^2 \frac{d^2 G_m}{dz^2} \right\} \xi J_m(\xi r) d\xi \right. \\
 &\quad \left. + \frac{(m+1)}{2r} U_{m+1} + \frac{(m-1)}{2r} V_{m-1} \right] \cos m\theta ,
 \end{aligned}$$

$$\frac{\sigma_z}{2\mu} = \sum_{m=0}^{\infty} \left[\int_0^{\infty} \left\{ (1 - v) \frac{d^3 G_m}{dz^3} - (2 - v) \xi^2 \frac{d^2 G_m}{dz^2} \right\} \xi J_m(\xi r) d\xi \right] \cos m\theta , \tag{A.17}$$

$$\frac{\sigma_{\theta z}}{2\mu} = \frac{1}{2} \sum_{m=0}^{\infty} \left[\int_0^{\infty} \left\{ v \frac{d^2 G_m}{dz^2} + (1 - v) \xi^2 G_m + \frac{d H_m}{dz} \right\} \xi^2 J_{m+1}(\xi r) d\xi \right]$$

$$\begin{aligned}
& + \int_0^\infty \left\{ v \frac{d^2 G_m}{dz^2} + (1-v) \xi^2 G_m - \frac{dH_m}{dz} \right\} \xi^2 J_{m-1}(\xi r) d\xi] \sin m\theta , \\
\frac{\sigma_{zr}}{2\mu} = & \frac{1}{2} \sum_{m=0}^{\infty} \left[\int_0^\infty \left\{ v \frac{d^2 G_m}{dz^2} + (1-v) \xi^2 G_m + \frac{dH_m}{dz} \right\} \xi^2 J_{m+1}(\xi r) d\xi \right. \\
& \left. - \int_0^\infty \left\{ v \frac{d^2 G_m}{dz^2} + (1-v) \xi^2 G_m - \frac{dH_m}{dz} \right\} \xi^2 J_{m-1}(\xi r) d\xi \right] \cos m\theta , \\
U_{m+1}(r, z) = & \int_0^\infty \left(\frac{dG_m}{dz} + 2H_m \right) \xi^2 J_{m+1}(\xi r) d\xi , \\
V_{m-1}(r, z) = & \int_0^\infty \left(\frac{dG_m}{dz} - 2H_m \right) \xi^2 J_{m-1}(\xi r) d\xi .
\end{aligned} \tag{A.18}$$

Nous pouvons maintenant, à l'aide du formalisme ci-dessus, considérer la distribution de contrainte dans le milieu élastique semi-infini sous l'action de forces tangentielles appliquées à la surface.

Pour cela, nous considérons un milieu semi-infini limité par un plan à $z = 0$ et choisissons l'axe z normal à ce plan et dirigé vers l'intérieur du milieu.

Solution générale :

Nous pouvons écrire les conditions aux limites sous la forme suivante:

$$\sigma_z = 0,$$

$$\sigma_{\theta z} = \sum_{m=0}^{\infty} [f_m(r) \sin m\theta - f'_m(r) \cos m\theta] ,$$

$$\sigma_{z r} = \sum_{m=0}^{\infty} [q_m(r) \cos m\theta + q'_m(r) \sin m\theta] .$$

Et, nous supposons les solutions de (A.8) et (A.9) sous les formes :

$$G_m(\xi, z) = \frac{1}{2\mu} G'_m(\xi, z) = (C_m + D_m z) e^{-\xi z} , \quad (A.19)$$

$$H_m(\xi, z) = \frac{1}{2\mu} H'_m(\xi, z) = F_m e^{-\xi z} .$$

À partir des équs. (A.15), (A.17) et (A.19) nous avons :

$$\begin{aligned} \int_0^\infty r \sigma_z J_m(\xi r) dr &= [(1 - \nu) \frac{d^3 G'_m}{dz^3} - (2 - \nu) \xi^2 \frac{d G'_m}{dz}] \cos m\theta , \\ \int_0^\infty [\sigma_{\theta z} / \sin m\theta - \sigma_{z r} / \cos m\theta] \xi r J_{m-1}(\xi r) dr &= \\ &= [\nu \frac{d^2 G'_m}{dz^2} + (1 - \nu) \xi^2 G'_m - \frac{d H'_m}{dz}] , \end{aligned} \quad (A.20)$$

$$\int_0^\infty [\sigma_{\theta z} / \sin m\theta + \sigma_{z r} / \cos m\theta] \xi r J_{m+1}(\xi r) dr =$$

$$\left[v \frac{d^2 G_m}{dz^2} + (1 - v) \xi^2 G_m + \frac{d H_m}{dz} \right] .$$

Inserrant (A.19) dans (A.20) et mettant $z = 0$ nous obtenons :

$$\xi C_m + (1 - 2v) D_m = 0,$$

$$\xi^2 (C_m - 2v D_m + F_m) = - X_m(\xi), \quad (A.21)$$

$$\xi^2 (C_m - 2v D_m - F_m) = - Y_m(\xi),$$

où

$$X_m(\xi) = - \int_0^\infty [f_m(r) - q_m(r)] r J_{m-1}(\xi r) dr , \quad (A.22)$$

$$Y_m(\xi) = - \int_0^\infty [f_m(r) + q_m(r)] r J_{m+1}(\xi r) dr .$$

À partir de (A.19) et (A.21), nous trouvons :

$$G_m'(\xi, z) = - [(1 - 2v) - \xi z] [X_m(\xi) + Y_m(\xi)] \frac{e^{-\xi z}}{2\xi^3} , \quad (A.23)$$

$$H_m'(\xi, z) = - \frac{1}{2\xi^2} [X_m(\xi) - Y_m(\xi)] e^{-\xi z} .$$

Et à l'aide de (A.19) et (A.23) nous obtenons finalement à partir de (A.16) et (A.17) les composantes du déplacement et de la contrainte dans le milieu:

$$\frac{2\mu u}{2\mu v} \} = \frac{1}{2} \sum_{m=0}^{\infty} [U_{m+1} \pm V_{m-1}] \frac{\cos m\theta}{\cos m\theta} , \quad (A.24)$$

$$2\mu w = \frac{1}{2} \sum_{m=0}^{\infty} [- (1 - 2v) (I_m^0 + K_m^0) - z (I_m^1 + K_m^1)] \cos m\theta ,$$

$$\sigma_r = \frac{1}{2} \sum_{m=0}^{\infty} [2 (I_m^1 + K_m^1) - z (I_m^2 + K_m^2) - \frac{m+1}{r} U_{m+1} - \frac{m-1}{r} V_{m-1}] \cos m\theta , \quad (A.25)$$

$$\sigma_\theta = \frac{1}{2} \sum_{m=0}^{\infty} [2v (I_m^1 + K_m^1) + \frac{m+1}{r} U_{m+1} + \frac{m-1}{r} V_{m-1}] \cos m\theta ,$$

$$\sigma_z = \frac{z}{2} \sum_{m=0}^{\infty} (I_m^2 + K_m^2) \cos m\theta ,$$

$$\frac{\sigma_{\theta z}}{\sigma_{rz}} \} = \frac{1}{4} \sum_{m=0}^{\infty} [- 2(K_{m+1}^1 \pm I_{m-1}^1) + z(I_{m+1}^2 + K_{m+1}^2 \pm I_{m-1}^2 \pm K_{m-1}^2)] \frac{\sin m\theta}{\cos m\theta}$$

dans lesquelles I, K, U et V sont des fonctions de r et z et sont données par:

$$U_{m+1}(r, z) = \frac{1}{2} [2(2 - v) K_{m+1}^0 - 2v I_{m+1}^0 - z(I_{m+1}^1 + K_{m+1}^1)] , \quad (A.26)$$

$$V_{m-1}(r, z) = \frac{1}{2} [2(2 - v) I_{m-1}^0 - 2v K_{m-1}^0 + z(I_{m-1}^1 - K_{m-1}^1)] ,$$

$$I_{m+q}^p(r, z) = \int_0^\infty X_m e^{-\xi z} \xi^p J_{m+q}(\xi r) d\xi ,$$

(A.27)

$$K_{m+q}^p(r, z) = \int_0^\infty Y_m e^{-\xi z} \xi^p J_{m+q}(\xi r) d\xi .$$

La solution générale (équs. (A.24) à (A.27)) peut être appliquée au problème particulier du paragraphe 2.1.3.2, du chapitre II, relatif à l'application de forces tangentielles distribuées sur le contour d'un cercle de rayon r_0 et dirigées normalement à ce contour, (fig. A.1).

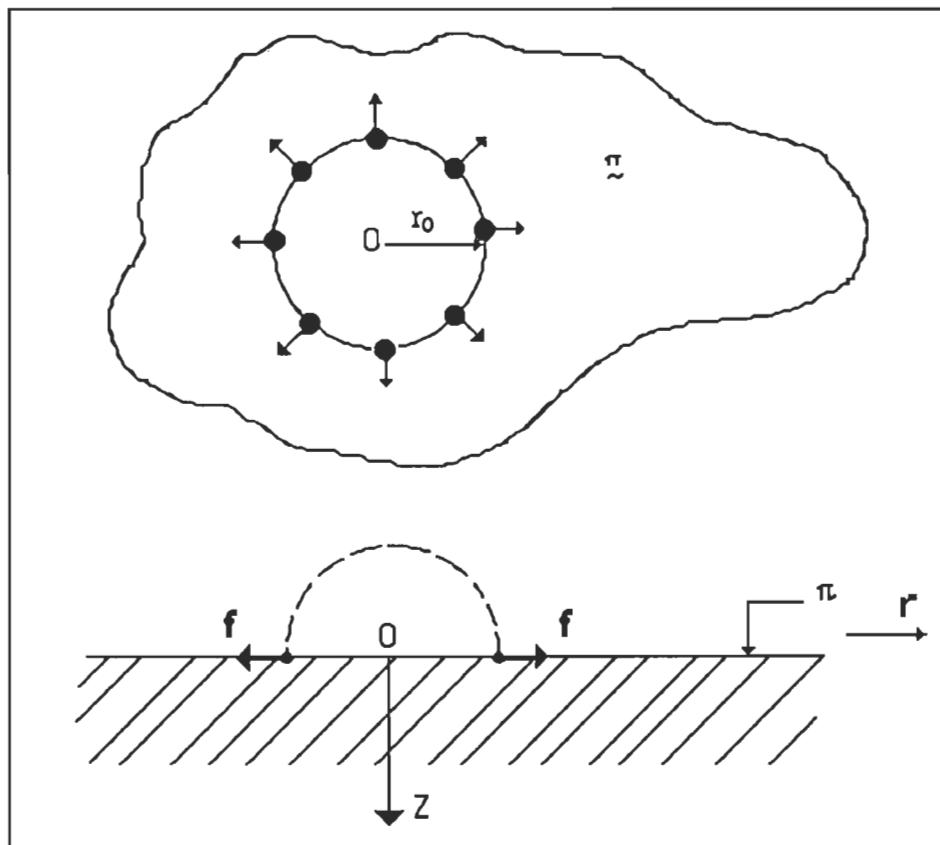


Figure A.1 Hypothèse de calcul

Avec les conditions aux limites $\sigma_z = \sigma_{\theta z}$ sur π et $\sigma_{ij} \rightarrow 0$ pour $|r| \rightarrow \infty$, nous pouvons écrire en mettant $m = 0$:

$$U_r(r, z) = \frac{1}{2\mu} L(r, z, r_0) \cdot f , \quad (A.28)$$

$$U_z(r, z) = \frac{1}{2\mu} M(r, z, r_0) \cdot f ,$$

$$\sigma_r(r, z) = N(r, z, r_0) \cdot f ,$$

$$\sigma_\theta(r, z) = P(r, z, r_0) \cdot f ,$$

$$\sigma_{zr}(r, z) = R(r, z, r_0) \cdot f , \quad (A.29)$$

$$\sigma_{\theta z} = \sigma_{rz} = u_\theta = 0 ,$$

$$\text{où : } L = (1 - v) (I_1^0 - I_{-1}^0) - z I_1^1 / 2 ,$$

$$M = - (1 - 2v) I_0^0 - z I_0^1 ,$$

$$N = 2 I_0^1 - z I_0^2 - L / r ,$$

$$P = 2v I_0^1 + L / r ,$$

$$Q = z I_0^2 ,$$

$$P = \left\{ -I_1^1 + I_{-1}^1 + z(I_1^2 - I_{-1}^2) \right\} / 2 ,$$

dans lesquelles :

$$I_q^p(r, z, r_0) = -r_0 \int_0^\infty J_1(\xi r_0) J_q(\xi r) \xi^p e^{-\xi z} d\xi . \quad (\text{A.30})$$

Certaines de ces intégrales du type Lipschitz-Hankel ont été évaluées par Eason G., Noble B., et Sneddon I.N.⁶⁵, ce qui nous permet d'écrire:

$$I_1^0 = -r_0[I(1, 1; 0)] = -r_0 \left\{ \frac{2}{\pi k \sqrt{r_0 r}} \left[(1 - \frac{k^2}{2}) F(k) - E(k) \right] \right\} ,$$

$$I_1^1 = -r_0[I(1, 1; 1)] = -r_0 \left\{ \frac{r_0 k}{\pi^2 (r_0 r)^{3/2}} \left[(1 - \frac{k^2}{2}) K^2 E(k) - F(k) \right] \right\} ,$$

$$I_1^2 = -r_0 [I(1, 1; 2)] = -r_0 \frac{\partial}{\partial z} [I(1, 1; 1)] , \quad (\text{A.31})$$

$$I_0^1 = -r_0 [I(1, 0; 1)] = -r_0 \left\{ \frac{k^3 (r_0^2 - r^2 - z^2)}{\pi^8 r_0 k'^2 (r_0 r)^{3/2}} E(k) + \frac{k}{2\pi r_0 \sqrt{r_0 r}} F(k) \right\} ,$$

$$I_0^2 = -r_0 [I(1, 0; 2)] = -r_0 \frac{\partial}{\partial z} [I(1, 0; 1)] ,$$

$$I_0^0 = -r_0 [I(1, 0; 0)] = -r_0 \times \begin{bmatrix} -\frac{kz}{\pi^2 r_0 \sqrt{r_0 r}} F(k) - \frac{1}{2r_0} & \Lambda_0(\alpha, \beta), (r_0 > r) \\ -\frac{kz}{\pi^2 r_0^2} F(k) + \frac{1}{2r_0}, & (r_0 = r) \\ -\frac{kz}{\pi^2 r_0 \sqrt{r_0 r}} F(k) + \frac{1}{2r_0} & \Lambda_0(\alpha, \beta), (r_0 < r) \end{bmatrix},$$

où : $k^2 = 4r_0r / (r_0 + r)^2 + z^2$, $k'^2 = 1 - k^2$;

$$F(k) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\psi}{\Delta(\psi)} , \quad E(k) = \int_0^{\pi/2} \Delta(\psi) d\psi ,$$

$$\Lambda_0(k, \beta)^8 = \frac{2}{\pi} \Lambda(k, \beta) ,$$

$$\Lambda(k, \beta) = (1 - p)^{1/2} (1 - k^2/p)^{1/2} \Pi(k, p, \pi/2) ,$$

$$\Pi(k, p, \pi/2) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\psi}{(1 - p \sin^2 \psi) \Delta(\psi)} ,$$

avec : $\Delta(\psi) = (1 - k^2 \sin^2 \psi)^{1/2}$.

Par ailleurs, il peut être montré⁵⁷ que toutes les composantes du tenseur des contraintes prennent la forme:

$$\sigma_{ij} = A_{ij} f S r^{-3} . \quad (\text{A.32})$$

où A_{ij} est un facteur numérique de l'ordre de l'unité, constant pour des distances r beaucoup plus grandes que r_0 , et S la surface πr_0^2 .

⁵⁷ Cette fonction a été tabulée par Heuman G. ⁶⁶

64. Sneddon I.N., Fourier Transforms. New York: Mc.Graw-Hill Publishing Co, 1951.
65. Eason G., Noble B., et Sneddon I.N., Phil.Trans.Roy.Soc.London, 1955, 247, 529.
66. Heuman G., J.Math.Phys, 1941, 20, 127.

APPENDICE B

CALCUL DU POTENTIEL D'INTERACTION ENTRE CRISTALLITES

APPENDICE B

CACUL DU POTENTIEL D'INTERACTION

ENTRE CRISTALLITES

Le programme ci-dessous est subdivisé en deux parties. La première calcule les intégrales $K_{BGY}(R, s)$ (équ. (3.3)) pour toutes les valeurs de R , variant de 50 Å à 300 Å par pas de 1 Å et la seconde calcule les points du potentiel d'interaction jusqu'à ce que la condition (3.7) soit satisfaite, et ceci à partir de la fonction de distribution radiale $g(r)$, prise comme exemple dans le présent mémoire. Le dernier potentiel (u/kT) qu'on obtient après plusieurs itérations, est notre potentiel final $p06$. Ce potentiel final sera transformé par la suite en erg en le multipliant par kT , et ceci dans le but d'obtenir la force d'interaction en dyne.

B.1 RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES :

Dans la présente partie on présente les données expérimentales de la fonction de distribution radiale $g(r) = d3$, l'interpolation de $d3$ et le potentiel de départ pot .

```
d3 = {{50, 0.}, {60, 0.43}, {70, 0.83}, {80, 1.08}, {90, 1.26}, {100, 1.34},
{110, 1.33}, {120, 1.22}, {130, 1.11}, {140, 1.04}, {150, 1.}, {160, 1.},
{170, 1.}, {180, 1.}, {190, 1.}, {200, 1.}, {210, 1.}, {220, 1.}, {230, 1.},
{240, 1.}, {250, 1.}, {260, 1.}, {270, 1.}, {280, 1.}, {290, 1.}, {300, 1.},
{310, 1.}, {320, 1.}, {330, 1.}, {340, 1.}, {350, 1.}, {360, 1.}, {370, 1.},
{380, 1.}, {390, 1.}, {400, 1.}, {410, 1.}, {420, 1.}, {430, 1.}, {440, 1.},
{450, 1.}, {460, 1.}, {470, 1.}, {480, 1.}, {490, 1.}, {500, 1.}, {510, 1.},
{520, 1.}, {530, 1.}, {540, 1.}, {550, 1.}, {560, 1.}, {570, 1.}, {580, 1.},
{590, 1.}, {600, 1.}, {610, 1.}}
```

`ig = Interpolation [d3, InterpolationOrder->7] [r];`

Ici, on teste l'ordre de l'interpolation pour que la fonction ig soit égale zéro pour R = 50Å et voir aussi son comportement.

Nous avons $g(r)$ de la forme suivante :

$g(r) = e^{-\frac{u(r)}{kT} + \frac{w(r)}{kT}}$ ici, on néglige le second terme($\frac{w(r)}{kT}$), puisqu'on considère pas

l'interaction du troisième cristallite.

Ainsi :

$$g(r) \approx e^{-\frac{u(r)}{kT}}$$

donc,

$$\ln[g(r)] \approx -\frac{u(r)}{kT}$$

$$\text{avec , } g(r) \rightarrow ig(r)$$

d'où :

$$\ln[ig(r)] \approx -\frac{u(r)}{kT} \rightarrow -\ln[ig(r)] = \frac{u(r)}{kT}$$

Nous avons :

$$L_1 = -\ln[ig]$$

$$l = \text{Table}[\{r, L_1\}, \{r, 51, 301, 1\}]$$

$$L_2 = \text{Fit}[l, \{r^8, \dots, r^2\}, r]$$

appelé pot (pot initial).

$$d = D[pot, r].$$

Le potentiel de départ pot (pot initial) sera utilisé pour calculer le premier potentiel (pol) (via le pot(Fit)).

$$\begin{aligned} \text{pot} = & (3.08062267422083*10^9)/r^8 + \\ & (8.06526640041023*10^{10})/r^7 + \\ & (1.315461203911604*10^{12})/r^6 - \\ & (6.375346019762136*10^{10})/r^5 + \\ & (1.189089492975221*10^9)/r^4 - \\ & (9.50852798461556*10^6)/r^3 + \end{aligned}$$

$$24755.96011576942/r^2$$

B.2 CALCUL DES $K_{BGY}(R, s)$ (équ. 3.3)) :

```
«gd3-> fichier contenant {d3, interpolation et
res = (-1 + ig)*r*(ArcSin[(-r^2 + R^2 - s^2)/(2*r*s)] -
ArcSin[(-(-r^2 + s^2)^2 + R^2*(r^2 + s^2))/(2*r*R^2*s)])}
```

```
AppendTo[$Echo, "stdout"];
```

```
K2 = Table[{R,
```

```
Print[R];
```

```
Table [s,
```

```
bi = Abs[R - s];
```

```
b1 = If[bi < 50, 50, bi];
```

```
NIntegrate[res, {r, b1, R + s}, MinRecursion->3,
```

```
MaxRecursion->20]},
```

```
{s, 50, 300, 5}]],
```

```
{R, 51, 301, 1}]
```

Nous donnons ici le résultat relatif à $R = 150 \text{ \AA}$.

```
k=[150]={ {50, -497.3971573438787}, {55, -660.568664956106},
{60, -838.485707916647}, {65, -1022.750311166235},
{70, -1203.152384905599}, {75, -1369.384188788473},
{80, -1511.901080508803}, {85, -1623.090005849959},
{90, -1695.124567057253}, {95, -1721.513713113293},
{100, -1702.31194755414}, {105, -1705.492281623271},
{110, -1720.385231239998}, {115, -1729.973299583582},
{120, -1730.336875977593}, {125, -1721.432452142196},
{130, -1704.760837989499}, {135, -1682.294230308103},
{140, -1655.974408289467}, {145, -1627.584042965811},
{150, -1598.755790286343}, {155, -1570.581230392358},
{160, -1543.332273527997}, {165, -1516.87337148868},
{170, -1491.234099021301}, {175, -1466.682165388598},
{180, -1443.625545656387}, {185, -1422.752944149076},
{190, -1405.324432078526}, {195, -1394.101894270174},
```

```
{200, -1399.200656489217}, {205, -1423.646408948944},  

{210, -1417.426658548879}, {215, -1380.030768149174},  

{220, -1314.863872462617}, {225, -1225.845955011001},  

{230, -1116.496345907923}, {235, -990.564655416328},  

{240, -852.969692412266}, {245, -710.0950919048595},  

{250, -568.5694964151342}, {255, -434.6529151056414},  

{260, -314.7540953715286}, {265, -214.584408117528},  

{270, -136.7565132759509}, {275, -80.1976503728559},  

{280, -41.82366685366973}, {285, -17.92300956266623},  

{290, -4.995143168625332}, {295, 0.04039164917774109},  

{300, 0.5657222534867311});
```

B.3 CALCUL DU POTENTIEL D'INTERACTION (équs. 3.1, 3.2) :

```
AppendTo[$Echo, "stdout"];  

pe = po5;  

Do [k = k2 [[x]]; z [x + 50] = k[[2]], {x, 1, 251, 1}]  

ip = Interpolation [pe] [r]  

d = D[ip, r]  

ps = Table [{R,  

    Clear [r];  

    Print [R];  

    k1 = z [R];  

    y = Interpolation [k1] [r];  

    i = d y ig;  

    i1 = NInterpolation [i, {r, 51, 300}, MinRecursion->3,  

    MaxRecursion->20];  

    r = R;  

    x = - Log [ig] + 4.7 10^-5 i1},  

    {R, 51, 301, 1}]  

Save ["ps", ps]
```

Quit

Pour satisfaire l'équ. (3.7) :

n = po5;

n1 = po6;

sdp = 0;

Do [y = n [[x]]; z = y [[2]]; y1 = n1 [[x]]; z1 = y1 [[2]];

dif = Abs [z - z1]; sdp = sdp + dif,

{x, 1, 250, 1}];

sdp

Voici quelques résultats relatif au potentiel d'interaction entre cristallites. Le premier potentiel po1, le potentiel final po6 (u/kT) en "Å" et po6ergA en erg.

```
po1 = {{51, 3.960821660530322}, {52, 3.014832936469249},  
       {53, 2.437743779977551}, {54, 2.027241954910223},  
       {55, 1.71382350329001}, {56, 1.464421600273504},  
       {57, 1.260495245724991}, {58, 1.090525556085653},  
       {59, 0.946828710859274}, {60, 0.824001638427771},  
       {61, 0.7180721297262707}, {62, 0.6260453818315694},  
       {63, 0.5455932975502563}, {64, 0.47486147117842},  
       {65, 0.4123467162809608}, {66, 0.3567900251552026},  
       {67, 0.3071639098608645}, {68, 0.2626055378236682},  
       {69, 0.2223801737963233}, {70, 0.1858609900184755},  
       {71, 0.1524908257262761}, {72, 0.1218166115686069},  
       {73, 0.0934554268806606}, {74, 0.06707942727788687},  
       {75, 0.04241335145124287}, {76, 0.01920986444713845},  
       {77, -0.002714252994119877}, {78, -0.02350314318247082},  
       {79, -0.04327159055646857}, {80, -0.06210529413843875},  
       {81, -0.0800793306144875}, {82, -0.0972300603316468},  
       {83, -0.1135743836900323}, {84, -0.1291170675349557},  
       {85, -0.1438512140946159}, {86, -0.1577719647375796},  
       {87, -0.1708562052651823}, {88, -0.1830762713348526},  
       {89, -0.1944057659788792}, {90, -0.2048191586876133},  
       {91, -0.2137096815297496}, {92, -0.2217094702184527},  
       {93, -0.2288464085035989}, {94, -0.235151235411662},  
       {95, -0.2406549365811275}, {96, -0.2453931213288444},  
       {97, -0.2493936550654072}, {98, -0.2526808483193207},  
       {99, -0.2552761539585932}, {100, -0.2571950142324268},
```

{101, -0.2589180213590319}, {102, -0.2599562849760388},
 {103, -0.2602732940120918}, {104, -0.2598257767788568},
 {105, -0.25854866402884}, {106, -0.2563907802065076},
 {107, -0.2534382207591416}, {108, -0.2496651309959159},
 {109, -0.2450469265893288}, {110, -0.239549062187615},
 {111, -0.2326381561600441}, {112, -0.2249603267407674},
 {113, -0.2165714896772894}, {114, -0.2075324034014659},
 {115, -0.1978976075040229}, {116, -0.1877367432702837},
 {117, -0.1772130379979127}, {118, -0.1664183487893037},
 {119, -0.1554421891186107}, {120, -0.1443679021938628},
 {121, -0.133631038439678}, {122, -0.1230029534548799},
 {123, -0.1125389181323525}, {124, -0.1022868370130582},
 {125, -0.0922803254937719}, {126, -0.0825509036091792},
 {127, -0.0731703507307331}, {128, -0.06416322864252915},
 {129, -0.05554581802350213}, {130, -0.04732153422310544},
 {131, -0.03954274810011298}, {132, -0.03218827922312951},
 {133, -0.02524871487221212}, {134, -0.01870923288293145},
 {135, -0.012546531100887}, {136, -0.006738414182796186},
 {137, -0.001292535042316169}, {138, 0.003810231170289634},
 {139, 0.00858895826052682}, {140, 0.01306484287449797},
 {141, 0.01759392044689152}, {142, 0.02180146060878959},
 {143, 0.0256652050005766}, {144, 0.02916125680813216},
 {145, 0.03226684788361589}, {146, 0.03495837300320314},
 {147, 0.03720147913763684}, {148, 0.03897575103668379},
 {149, 0.0402656039947512}, {150, 0.0410623294419411},
 {151, 0.04094746699414472}, {152, 0.04037115297112038},
 {153, 0.03938046005901797}, {154, 0.03802810873357727},
 {155, 0.03637087800364881}, {156, 0.03446821864688236},
 {157, 0.03238180269292652}, {158, 0.03017140292204438},
 {159, 0.02789419600588064}, {160, 0.02560224620361655},
 {161, 0.02366738244719333}, {162, 0.02178972586705922},
 {163, 0.01997983453534924}, {164, 0.01824179116662062},
 {165, 0.01657304235396676}, {166, 0.01496753924513895},
 {167, 0.0134315207869716}, {168, 0.01195533226148952},
 {169, 0.01052640122294488}, {170, 0.00912852125155128},
 {171, 0.007598726344516788}, {172, 0.006098590095740862},
 {173, 0.004628156989562287}, {174, 0.003187286268327036},
 {175, 0.001774081338797773}, {176, 0.0003883125794278478},
 {177, -0.000955964108183727}, {178, -0.002256550892313903},
 {179, -0.003511420795433905}, {180, -0.004720330372573863},
 {181, -0.005854012560982192}, {182, -0.006930993145753128},
 {183, -0.007951465425812171}, {184, -0.00891603166997624},
 {185, -0.00982690085593638}, {186, -0.01068564779300797},
 {187, -0.0114860295931592}, {188, -0.01222868738535927},
 {189, -0.01291476601018526}, {190, -0.01354682158754403},
 {191, -0.01412642889398439}, {192, -0.01464937043297717},
 {193, -0.01511696594083193}, {194, -0.01553068126848897},
 {195, -0.01589290101383908}, {196, -0.01620574928246918},
 {197, -0.01646658347047499}, {198, -0.01667731476927623},

{199, -0.0168395739506802}, {200, -0.01695555802208611},
 {201, -0.01702723371455272}, {202, -0.01705494899583018},
 {203, -0.01704064490087884}, {204, -0.01698626957698975},
 {205, -0.01689395489519177}, {206, -0.01676567705537008},
 {207, -0.01660387278120591}, {208, -0.01641057523063166},
 {209, -0.01618793747849036}, {210, -0.01593792886008388},
 {211, -0.01566268872392323}, {212, -0.0153646491999158},
 {213, -0.01504583021924219}, {214, -0.0147082073556802},
 {215, -0.01435375534527531}, {216, -0.01398431545357851},
 {217, -0.01360173454526536}, {218, -0.01320779646660142},
 {219, -0.01280426040797719}, {220, -0.01239286341830949},
 {221, -0.01197527311997318}, {222, -0.01155298681431832},
 {223, -0.01112748935320791}, {224, -0.01070024162117338},
 {225, -0.01027261081000537}, {226, -0.00984591899665043},
 {227, -0.00942144688388513}, {228, -0.00900038366610999},
 {229, -0.00858386916151973}, {230, -0.00817296861994798},
 {231, -0.007768751501293071}, {232, -0.007372120270744186},
 {233, -0.006983870832466278}, {234, -0.006604703276890814},
 {235, -0.006235267499969368}, {236, -0.005876176967068644},
 {237, -0.005527894513907095}, {238, -0.005190870382070685},
 {239, -0.004865484573309793}, {240, -0.004552039144383975},
 {241, -0.004250809621018066}, {242, -0.003961960977918465},
 {243, -0.003685562043122842}, {244, -0.00342164351821045},
 {245, -0.003170163024413442}, {246, -0.002931054877926826},
 {247, -0.002704193889973301}, {248, -0.00248943747717064},
 {249, -0.002286609835241618}, {250, -0.002095500231820334},
 {251, -0.001915888754840878}, {252, -0.001747494824048196},
 {253, -0.001589996118034623}, {254, -0.001443038678745542},
 {255, -0.001306269350498819}, {256, -0.001179318859128008},
 {257, -0.001061791006743651}, {258, -0.000953283569422476},
 {259, -0.000853385193055077}, {260, -0.0007616792907046132},
 {261, -0.0006777586260415703}, {262, -0.0006011888044065634},
 {263, -0.0005315281781253307}, {264, -0.0004683390596299667},
 {265, -0.0004111890993470066}, {266, -0.0003596531790500035},
 {267, -0.0003133226442081515}, {268, -0.000271805003411469},
 {269, -0.00023472483297111}, {270, -0.000201723464131753},
 {271, -0.0001724621465096988}, {272, -0.0001466139271576236},
 {273, -0.0001238671528495534}, {274, -0.0001039310126937822},
 {275, -0.0000865364400012819}, {276, -0.00007143415166380973},
 {277, -0.00005839202970006229}, {278, -0.00004719521018890061},
 {279, -0.0000376465273585898}, {280, -0.00002956676827041772},
 {281, -0.00002279629975877131}, {282, -0.0000171803754497867},
 {283, -0.00001257763337162157}, {284, -(8.85543212352489*10^-6)},
 {285, -(5.896053274083848*10^-6)}, {286, -(3.593042881874009*10^-6)},
 {287, -(1.849228801101563*10^-6)}, {288, -(5.759683109220495*10^-7)},
 {289, 3.066437810897752*10^-7}, {290, 8.70588789294068*10^-7},
 {291, 1.180563182086329*10^-6}, {292, 1.294324967884654*10^-6},
 {293, 1.262032739322783*10^-6}, {294, 1.127702785871483*10^-6},
 {295, 9.29076632437321*10^-7}, {296, 6.992181261923295*10^-7},

```
{297, 4.631696816038723*10^-7}, {298, 2.391451671006899*10^-7},  

{299, 4.054323361216805*10^-8}, {300, -(1.238162177325846*10^-7)},  

{301, -(2.487423225541021*10^-7)});
```

```
po6 = {{51, 3.957669774682944}, {52, 3.011752714533655},  

{53, 2.434739197437594}, {54, 2.024317123736774},  

{55, 1.710982478891416}, {56, 1.461665543014838},  

{57, 1.257825745096496}, {58, 1.087944862402138},  

{59, 0.944339194509045}, {60, 0.821605561504718},  

{61, 0.7157690092579757}, {62, 0.6238350961368928},  

{63, 0.5434763061369737}, {64, 0.4728383469470094},  

{65, 0.4104178873799322}, {66, 0.3549538245008224},  

{67, 0.3054189072513047}, {68, 0.2609506741523692},  

{69, 0.2208144470995274}, {70, 0.1843832709501705},  

{71, 0.1510986753393715}, {72, 0.1205076848627532},  

{73, 0.0922275243326775}, {74, 0.0659303299727958},  

{75, 0.0413407143062935}, {76, 0.01821078781171013},  

{77, -0.003642705430002533}, {78, -0.02436395634250155},  

{79, -0.04406785292071436}, {80, -0.06284022414564389},  

{81, -0.0807560216864739}, {82, -0.0978517927019585},  

{83, -0.1141446386377848}, {84, -0.1296394754498444},  

{85, -0.1443295545544027}, {86, -0.1582093528716263},  

{87, -0.1712560047429852}, {88, -0.1834422204121533},  

{89, -0.1947417333283895}, {90, -0.2051291800336038},  

{91, -0.2139967134352384}, {92, -0.2219767657666507},  

{93, -0.2290976865597588}, {94, -0.2353904149046584},  

{95, -0.2408860494746984}, {96, -0.2456188050604549},  

{97, -0.2496169091868341}, {98, -0.2529052041922504},  

{99, -0.2555053731760192}, {100, -0.2574329855835949},  

{101, -0.2591670092452353}, {102, -0.2602190111961606},  

{103, -0.2605530864381961}, {104, -0.2601263022799246},  

{105, -0.2588739733291298}, {106, -0.2567433168892719},  

{107, -0.2538199280364033}, {108, -0.2500789556977004},  

{109, -0.2454958799787549}, {110, -0.2400368905965656},  

{111, -0.2331671211418659}, {112, -0.2255313888935572},  

{113, -0.2171862925449969}, {114, -0.2081930608523618},  

{115, -0.1986070558749429}, {116, -0.1884965990036303},  

{117, -0.1780229335688227}, {118, -0.1672784137169708},  

{119, -0.156353488333676}, {120, -0.1453318733281744},  

{121, -0.1346481663542314}, {122, -0.1240715127184287},  

{123, -0.1136578556896225}, {124, -0.1034554971873407},  

{125, -0.0934989087999445}, {126, -0.0838187753812458},  

{127, -0.07448472116749685}, {128, -0.06552189153841828},  

{129, -0.05694694985526528}, {130, -0.04876411417945633},  

{131, -0.04102516132827238}, {132, -0.03370694124623863},  

{133, -0.02680055990659991}, {134, -0.02029155493487461},  

{135, -0.01415734813488464}, {136, -0.00837550712177947},  

{137, -0.002951883234179095}, {138, 0.00213225552902583},
```

{139, 0.006895606741249838}, {140, 0.0113587026901821},
 {141, 0.01587763053861354}, {142, 0.02007919984061112},
 {143, 0.02394081170344753}, {144, 0.02743825086802226},
 {145, 0.03054812580381702}, {146, 0.03324660429688969},
 {147, 0.03550074598827004}, {148, 0.0372898339187578},
 {149, 0.0385979852982227}, {150, 0.03941587655540918},
 {151, 0.03932463039871411}, {152, 0.03877568964884001},
 {153, 0.03781587134114331}, {154, 0.03649769194339736},
 {155, 0.03487716198654884}, {156, 0.03301315194056547},
 {157, 0.03096880377827274}, {158, 0.02880372362048867},
 {159, 0.0265748997353104}, {160, 0.02433364372461197},
 {161, 0.02245110203877346}, {162, 0.02062886089411258},
 {163, 0.01887734285931409}, {164, 0.01720049961586128},
 {165, 0.01559510093442765}, {166, 0.01405447664331609},
 {167, 0.0125859718997507}, {168, 0.01117987179319332},
 {169, 0.00982339237533661}, {170, 0.00849994413584901},
 {171, 0.007045943693901413}, {172, 0.00562359115695177},
 {173, 0.004232897450150982}, {174, 0.002873556252234653},
 {175, 0.001543459255470871}, {176, 0.0002418688792348781},
 {177, -0.001017003221556383}, {178, -0.002230985561471158},
 {179, -0.003398151751797715}, {180, -0.004518352826679472},
 {181, -0.005562658846435911}, {182, -0.006549901501525703},
 {183, -0.007480253311641022}, {184, -0.00835438883443429},
 {185, -0.00917443642592674}, {186, -0.00994220850269779},
 {187, -0.01065206382265357}, {188, -0.0113046211945168},
 {189, -0.01190101477520043}, {190, -0.0124436724901319},
 {191, -0.01293424251546689}, {192, -0.0133693828431793},
 {193, -0.01375041030330708}, {194, -0.0140787134173447},
 {195, -0.01435642828920811}, {196, -0.01458565218321445},
 {197, -0.01476481435015378}, {198, -0.01489580041292044},
 {199, -0.0149801441801968}, {200, -0.01501973095735987},
 {201, -0.01501640209231976}, {202, -0.01497173180250845},
 {203, -0.01488761043565267}, {204, -0.01476586124764898},
 {205, -0.01460824171460485}, {206, -0.01441650004922523},
 {207, -0.01419439315546595}, {208, -0.01394388440719099},
 {209, -0.01366698197953633}, {210, -0.01336524591362483},
 {211, -0.01304055971077862}, {212, -0.01269668416808604},
 {213, -0.01233554481090719}, {214, -0.01195896024055655},
 {215, -0.01156847077986875}, {216, -0.01116561054093021},
 {217, -0.01075350228542274}, {218, -0.01033381237353143},
 {219, -0.00990814565162953}, {220, -0.0094778132146784},
 {221, -0.00904417768322306}, {222, -0.00860986938825177},
 {223, -0.00817623813011892}, {224, -0.007744571436899955},
 {225, -0.00731583214822361}, {226, -0.006891031464652585},
 {227, -0.006472355386240596}, {228, -0.006060868964432175},
 {229, -0.005657517918811683}, {230, -0.005263020229891669},
 {231, -0.004878141790963228}, {232, -0.004504460058403325},
 {233, -0.004142630519591622}, {234, -0.003793155275699114},
 {235, -0.003456369004144709}, {236, -0.003132600380387646},

```

{237, -0.00282275910783976}, {238, -0.002527130492026335},
{239, -0.002245911646886574}, {240, -0.001979141797195425},
{241, -0.001726848754448779}, {242, -0.001489421758702941},
{243, -0.001266761130626029}, {244, -0.001058724441522732},
{245, -0.00086928366267266}, {246, -0.0006854853453139925},
{247, -0.0005198912579406451}, {248, -0.000367995747098738},
{249, -0.0002294581341101976}, {250, -0.0001039073653084247},
{251, 9.03493653726134*10^-6}, {252, 0.0001097900667226578},
{253, 0.0001988267253024469}, {254, 0.0002766313481782798},
{255, 0.0003436727778755896}, {256, 0.0004004396376449228},
{257, 0.0004475861714112594}, {258, 0.0004856375060794948},
{259, 0.0005151205301574766}, {260, 0.0005365124061947856},
{261, 0.0005503087963444565}, {262, 0.0005572669563846576},
{263, 0.0005579268822730655}, {264, 0.0005528116688832203},
{265, 0.0005423754775769553}, {266, 0.0005270936001482304},
{267, 0.0005077188554433453}, {268, 0.0004847162079737326},
{269, 0.0004585158605144878}, {270, 0.0004294655831955734},
{271, 0.0003979210317445511}, {272, 0.0003645392322233198},
{273, 0.0003296778418535176}, {274, 0.0002936506998604678},
{275, 0.0002566899322079044}, {276, 0.0002190283303070906},
{277, 0.0001811971080435001}, {278, 0.0001434253304764353},
{279, 0.0001059068574590684}, {280, 0.00006876639301119017},
{281, 0.0000321244533336884}, {282, -(3.622881775235081*10^-6)},
{283, -0.00003834238804448001}, {284, -0.00007193089689650624},
{285, -0.0001043384279440546}, {286, -0.0001355145399764592},
{287, -0.0001651868270440892}, {288, -0.000193296454199657},
{289, -0.0002198090326284905}, {290, -0.0002447306298294911},
{291, -0.0002680640361041441}, {292, -0.0002896405819422377},
{293, -0.0003094562375050067}, {294, -0.000327528165711708},
{295, -0.0003439012099321359}, {296, -0.0003586152347737118},
{297, -0.0003715929289823705}, {298, -0.0003828769064382196},
{299, -0.0003925200382041305}, {300, -0.0004005948527823146},
{301, -0.0004071723244227299}};

ro6ergA = {{51/100000000, 2.037012633029311*10^-13},
{13/25000000, 1.550149122170472*10^-13},
{53/100000000, 1.253160264921129*10^-13},
{27/50000000, 1.041916023587317*10^-13},
{11/20000000, 8.80642681885412*10^-14},
{7/12500000, 7.523192549897373*10^-14},
{57/100000000, 6.474029110011665*10^-14},
{29/50000000, 5.599652206783804*10^-14},
{59/100000000, 4.860513834138055*10^-14},
{3/5000000, 4.228803825064784*10^-14},
{61/100000000, 3.684063090650802*10^-14},
{31/50000000, 3.210879239816588*10^-14},
{63/100000000, 2.797272547687004*10^-14},
{1/1562500, 2.433698971736257*10^-14},
{13/20000000, 2.112420866344511*10^-14},

```

```

}

```

$\{33/50000000, 1.826947334705733 \cdot 10^{-14}\}$,
 $\{67/100000000, 1.571991115622465 \cdot 10^{-14}\}$,
 $\{17/25000000, 1.343113119862244 \cdot 10^{-14}\}$,
 $\{69/100000000, 1.136531959221268 \cdot 10^{-14}\}$,
 $\{7/10000000, 9.49020695580528 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{71/100000000, 7.777048819717453 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{9/12500000, 6.202530539885908 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{73/100000000, 4.746950677402912 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{37/50000000, 3.3934340836998 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{3/4000000, 2.127806565344926 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{19/25000000, 9.3730924866872 \cdot 10^{-16}\}$,
 $\{77/100000000, -(1.874900484822304 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{39/50000000, -(1.254012832948555 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{79/100000000, -(2.268172389829168 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{1/1250000, -(3.234386336776291 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{81/100000000, -(4.156512436202811 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{41/50000000, -(5.036431770369805 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{83/100000000, -(5.875024550686784 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{21/25000000, -(6.672543801403491 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{17/20000000, -(7.428642172915107 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{43/50000000, -(8.14303539230261 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{87/100000000, -(8.81454656412145 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{11/12500000, -(9.44177108461353 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{89/100000000, -(1.002335701441221 \cdot 10^{-14})\}$,
 $\{9/10000000, -(1.055799889632959 \cdot 10^{-14})\}$,
 $\{91/100000000, -(1.101441084051172 \cdot 10^{-14})\}$,
 $\{23/25000000, -(1.142514413400951 \cdot 10^{-14})\}$,
 $\{93/100000000, -(1.179165792723078 \cdot 10^{-14})\}$,
 $\{47/50000000, -(1.211554465514277 \cdot 10^{-14})\}$,
 $\{19/20000000, -(1.239840496646273 \cdot 10^{-14})\}$,
 $\{3/3125000, -(1.264199989646161 \cdot 10^{-14})\}$,
 $\{97/100000000, -(1.284778231584635 \cdot 10^{-14})\}$,
 $\{49/50000000, -(1.301703085977513 \cdot 10^{-14})\}$,
 $\{99/100000000, -(1.315086155736971 \cdot 10^{-14})\}$,
 $\{1/1000000, -(1.325007576798763 \cdot 10^{-14})\}$,
 $\{101/100000000, -(1.333932596585226 \cdot 10^{-14})\}$,
 $\{51/50000000, -(1.339347250626639 \cdot 10^{-14})\}$,
 $\{103/100000000, -(1.341066735897395 \cdot 10^{-14})\}$,
 $\{13/12500000, -(1.338870077834772 \cdot 10^{-14})\}$,
 $\{21/20000000, -(1.332424340725031 \cdot 10^{-14})\}$,
 $\{53/50000000, -(1.321457852029082 \cdot 10^{-14})\}$,
 $\{107/100000000, -(1.306411169603368 \cdot 10^{-14})\}$,
 $\{27/25000000, -(1.287156384976064 \cdot 10^{-14})\}$,
 $\{109/100000000, -(1.263567294250652 \cdot 10^{-14})\}$,
 $\{11/10000000, -(1.235469875900523 \cdot 10^{-14})\}$,
 $\{111/100000000, -(1.200111172517184 \cdot 10^{-14})\}$,
 $\{7/6250000, -(1.160810058635139 \cdot 10^{-14})\}$,
 $\{113/100000000, -(1.117857847729099 \cdot 10^{-14})\}$,
 $\{57/50000000, -(1.071569684207106 \cdot 10^{-14})\}$,

$\{23/20000000, -(1.022230516588331 \cdot 10^{-14})\}$,
 $\{29/25000000, -(9.70191995071685 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{117/100000000, -(9.1628403907873 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{59/50000000, -(8.60981995401249 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{119/100000000, -(8.04751404453431 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{3/2500000, -(7.480231520201137 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{121/100000000, -(6.930341122252291 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{61/50000000, -(6.385960759617526 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{123/100000000, -(5.849969832344871 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{31/25000000, -(5.324854440232427 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{1/800000, -(4.812388835933145 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{63/50000000, -(4.314152368872721 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{127/100000000, -(3.833728598491063 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{1/781250, -(3.37241175748239 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{129/100000000, -(2.931059509050504 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{13/10000000, -(2.509888956816617 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{131/100000000, -(2.111565053566179 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{33/25000000, -(1.734896265943902 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{133/100000000, -(1.379424818392698 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{67/50000000, -(1.044406332497996 \cdot 10^{-15})\}$,
 $\{27/20000000, -(7.286787085025125 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{17/12500000, -(4.310873515579894 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{137/100000000, -(1.51933430063198 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{69/50000000, 1.097471920789595 \cdot 10^{-16}\}$,
 $\{139/100000000, 3.549168789721292 \cdot 10^{-16}\}$,
 $\{7/5000000, 5.846324274636727 \cdot 10^{-16}\}$,
 $\{141/100000000, 8.17221643822439 \cdot 10^{-16}\}$,
 $\{71/50000000, 1.033476415796255 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{143/100000000, 1.232233578376445 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{9/6250000, 1.412246772177106 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{29/20000000, 1.572312035122462 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{73/50000000, 1.711202723160912 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{147/100000000, 1.827223396016259 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{37/25000000, 1.919307751798464 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{149/100000000, 1.986638303299522 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{3/2000000, 2.02873516630691 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{151/100000000, 2.024038726621816 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{19/12500000, 1.995784746225795 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{153/100000000, 1.946382897928646 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{77/50000000, 1.878536204326662 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{31/20000000, 1.795127527447669 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{39/25000000, 1.699186930380905 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{157/100000000, 1.593964330467698 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{79/50000000, 1.482527654746552 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{159/100000000, 1.367810089376426 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{1/625000, 1.252452642505778 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{161/100000000, 1.15555822193567 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{81/50000000, 1.061767470219975 \cdot 10^{-15}\}$,
 $\{163/100000000, 9.71616836968896 \cdot 10^{-16}\}$,

$\{41/25000000, 8.8530971522838 \times 10^{-16}\}$,
 $\{33/20000000, 8.02679845094991 \times 10^{-16}\}$,
 $\{83/50000000, 7.233839128314792 \times 10^{-16}\}$,
 $\{167/100000000, 6.477999736801686 \times 10^{-16}\}$,
 $\{21/12500000, 5.754280011956602 \times 10^{-16}\}$,
 $\{169/100000000, 5.056100055585753 \times 10^{-16}\}$,
 $\{17/10000000, 4.374921246721486 \times 10^{-16}\}$,
 $\{171/100000000, 3.626547219251057 \times 10^{-16}\}$,
 $\{43/25000000, 2.894462368483076 \times 10^{-16}\}$,
 $\{173/100000000, 2.17867231759271 \times 10^{-16}\}$,
 $\{87/50000000, 1.479019403025176 \times 10^{-16}\}$,
 $\{7/4000000, 7.944184787908575 \times 10^{-17}\}$,
 $\{11/6250000, 1.244899121421918 \times 10^{-17}\}$,
 $\{177/100000000, -(5.234515581350704 \times 10^{-17})\}$,
 $\{89/50000000, -(1.148288268489205 \times 10^{-16})\}$,
 $\{179/100000000, -(1.749028706650284 \times 10^{-16})\}$,
 $\{9/5000000, -(2.325596199891924 \times 10^{-16})\}$,
 $\{181/100000000, -(2.863100508260565 \times 10^{-16})\}$,
 $\{91/50000000, -(3.37123430283528 \times 10^{-16})\}$,
 $\{183/100000000, -(3.850086379501634 \times 10^{-16})\}$,
 $\{23/12500000, -(4.30000393308333 \times 10^{-16})\}$,
 $\{37/20000000, -(4.722082428424494 \times 10^{-16})\}$,
 $\{93/50000000, -(5.117254716338554 \times 10^{-16})\}$,
 $\{187/100000000, -(5.482617249519794 \times 10^{-16})\}$,
 $\{47/25000000, -(5.818488528817797 \times 10^{-16})\}$,
 $\{189/100000000, -(6.125452304795661 \times 10^{-16})\}$,
 $\{19/10000000, -(6.40475823067089 \times 10^{-16})\}$,
 $\{191/100000000, -(6.65725462271081 \times 10^{-16})\}$,
 $\{3/1562500, -(6.881221349384386 \times 10^{-16})\}$,
 $\{193/100000000, -(7.077336183112154 \times 10^{-16})\}$,
 $\{97/50000000, -(7.246313795907318 \times 10^{-16})\}$,
 $\{39/20000000, -(7.389253640455415 \times 10^{-16})\}$,
 $\{49/25000000, -(7.507235178700477 \times 10^{-16})\}$,
 $\{197/100000000, -(7.599449946024152 \times 10^{-16})\}$,
 $\{99/50000000, -(7.666868472530151 \times 10^{-16})\}$,
 $\{199/100000000, -(7.710280209547295 \times 10^{-16})\}$,
 $\{1/500000, -(7.730655523753125 \times 10^{-16})\}$,
 $\{201/100000000, -(7.728942156916978 \times 10^{-16})\}$,
 $\{101/50000000, -(7.705950358751102 \times 10^{-16})\}$,
 $\{203/100000000, -(7.66265309123043 \times 10^{-16})\}$,
 $\{51/25000000, -(7.59998878416493 \times 10^{-16})\}$,
 $\{41/20000000, -(7.518862010507116 \times 10^{-16})\}$,
 $\{103/50000000, -(7.420172575336227 \times 10^{-16})\}$,
 $\{207/100000000, -(7.305854157118326 \times 10^{-16})\}$,
 $\{13/6250000, -(7.176917304381203 \times 10^{-16})\}$,
 $\{209/100000000, -(7.034395624867351 \times 10^{-16})\}$,
 $\{21/10000000, -(6.879092071742701 \times 10^{-16})\}$,
 $\{211/100000000, -(6.711976083137757 \times 10^{-16})\}$,
 $\{53/25000000, -(6.534983341313885 \times 10^{-16})\}$,

$\{213/100000000, -(6.349104914173931 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{107/50000000, -(6.155276835814457 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{43/20000000, -(5.954291910398446 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{27/12500000, -(5.74693974541678 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{217/100000000, -(5.534827626307086 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{109/50000000, -(5.318813228656627 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{219/100000000, -(5.09972256689372 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{11/5000000, -(4.878230461594973 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{221/100000000, -(4.655038253554909 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{111/50000000, -(4.431499774133186 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{223/100000000, -(4.208309765572209 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{7/3125000, -(3.986130918572408 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{9/4000000, -(3.765458806690692 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{113/50000000, -(3.546813894856686 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{227/100000000, -(3.331321317298034 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{57/25000000, -(3.11952925599324 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{229/100000000, -(2.911924472812373 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{23/10000000, -(2.708876512325242 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{231/100000000, -(2.510779579808773 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{29/12500000, -(2.318445592060191 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{233/100000000, -(2.132211928433808 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{117/50000000, -(1.952337020402334 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{47/20000000, -(1.778993126433281 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{59/25000000, -(1.612349415785521 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{237/100000000, -(1.452874112805124 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{119/50000000, -(1.300714064245954 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{239/100000000, -(1.155970724652519 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{3/1250000, -(1.018664283016485 \cdot 10^{-16})\}$,
 $\{241/100000000, -(8.88809053914787 \cdot 10^{-17})\}$,
 $\{121/50000000, -(7.666053792044037 \cdot 10^{-17})\}$,
 $\{243/100000000, -(6.520019539332172 \cdot 10^{-17})\}$,
 $\{61/25000000, -(5.449254700517502 \cdot 10^{-17})\}$,
 $\{49/20000000, -(4.474203011776182 \cdot 10^{-17})\}$,
 $\{123/50000000, -(3.52819307233112 \cdot 10^{-17})\}$,
 $\{247/100000000, -(2.675880304620501 \cdot 10^{-17})\}$,
 $\{31/12500000, -(1.894074110317204 \cdot 10^{-17})\}$,
 $\{249/100000000, -(1.181021016265187 \cdot 10^{-17})\}$,
 $\{1/400000, -(5.34811209242462 \cdot 10^{-18})\}$,
 $\{251/100000000, 4.650281835728413 \cdot 10^{-19}\}$,
 $\{63/25000000, 5.650894734215198 \cdot 10^{-18}\}$,
 $\{253/100000000, 1.023361155131694 \cdot 10^{-17}\}$,
 $\{127/50000000, 1.423821549073606 \cdot 10^{-17}\}$,
 $\{51/20000000, 1.76888378772566 \cdot 10^{-17}\}$,
 $\{1/390625, 2.061062814958418 \cdot 10^{-17}\}$,
 $\{257/100000000, 2.303726024253752 \cdot 10^{-17}\}$,
 $\{129/50000000, 2.49957624379116 \cdot 10^{-17}\}$,
 $\{259/100000000, 2.651325368720532 \cdot 10^{-17}\}$,
 $\{13/5000000, 2.761429354684561 \cdot 10^{-17}\}$,
 $\{261/100000000, 2.832439374784918 \cdot 10^{-17}\}$,

```

{131/50000000, 2.868253024511833*10^-17},
{263/100000000, 2.871649663059469*10^-17},
{33/12500000, 2.845321659741935*10^-17},
{53/20000000, 2.791606583088589*10^-17},
{133/50000000, 2.712950759962942*10^-17},
{267/100000000, 2.613228948966898*10^-17},
{67/25000000, 2.494834322440802*10^-17},
{269/100000000, 2.359981134068068*10^-17},
{27/10000000, 2.210459356707616*10^-17},
{271/100000000, 2.048099550389204*10^-17},
{17/6250000, 1.876283428253428*10^-17},
{273/100000000, 1.696851852020055*10^-17},
{137/50000000, 1.511420152181828*10^-17},
{11/4000000, 1.321183081074084*10^-17},
{69/25000000, 1.127338816090595*10^-17},
{277/100000000, 9.32621515099895*10^-18},
{139/50000000, 7.382101759622126*10^-18},
{279/100000000, 5.451025953418252*10^-18},
{7/2500000, 3.539406248285958*10^-18},
{281/100000000, 1.653445716008494*10^-18},
{141/50000000, -(1.864697249713496*10^-19)},
{283/100000000, -(1.973482712649386*10^-18)},
{71/25000000, -(3.702283263263176*10^-18)},
{57/20000000, -(5.37029888628049*10^-18)},
{143/50000000, -(6.974933372588356*10^-18)},
{287/100000000, -(8.50216598795927*10^-18)},
{9/3125000, -(9.94896849765635*10^-18)},
{289/100000000, -(1.131357090938841*10^-17)},
{29/10000000, -(1.259628551732391*10^-17)},
{291/100000000, -(1.37972559382803*10^-17)},
{73/25000000, -(1.490780075256697*10^-17)},
{293/100000000, -(1.592771254438269*10^-17)},
{147/50000000, -(1.685787468918161*10^-17)},
{59/20000000, -(1.770059527520704*10^-17)},
{37/12500000, -(1.845792613380295*10^-17)},
{297/100000000, -(1.912588805472261*10^-17)},
{149/50000000, -(1.970667437437517*10^-17)},
{299/100000000, -(2.02030063663666*10^-17)},
{3/1000000, -(2.061861707270574*10^-17)},
{301/100000000, -(2.095715953803791*10^-17)}};

```

BIBLIOGRAPHIE

- Andersson T. et Granqvist C.G. " Morphology and size distributions of islands in discontinuous films", J. of Applied Phys., 1977, 48, 4.
- Appel F., Bethge H. et Krohn M. " Direct evidence of Post-Nucleation decoration", Phys.Stat. Sol., 1985, 91, 461.
- Borovinskii L.A. et Kruglova T.I. " Kinetic characteristics of the formation of thin films by a mechanism based on the growth and merging of three-dimensional nuclei formed on active centers of the substrate.", Novgorod Pedagogical Ins., 1976, 5, pp. 80-85.
- Carrière T., Ortiz C. et Fuchs G. " Fractal-Like aggregation of Au island induced by laser irradiation", J. Appl. Phys., 1991, 70 (9).
- Chapon C., Henry C. et Mutaftschiev B."Visualization of submicroscopic gold clusters on foreign substrates (NaCl, KCl)" , J. of Cristal Growth, 1976, 33, 291-297.
- Chen E.G., Ohtsuki M. et Crewe A.V. " A steam study of a platinium deposit on an amorphous carbon film : The affects of contact voltage in the nucleation process", Surface Science, 1984, 144, 465-476.
- Cordes O. et Harsdorff M. " Investigation of gold clusters wiyh photoelectron spectroscopy ", Appl. Surface Science, 1988, 33/34, 152-159.
- Desrousseaux G., Force d'interaction électrostatique que crée, entre grain d'une couche métallique très mince, et entre chacun d'eux et le substrat, la double couche se formant à la surface, Thin Solid Films, 1974, 22, 317-321.
- Flueli M., Buffat P.A. et Borel J.P. " Real time observation by high resolution electron microscopy (HREM) of the coalescence of small goldparticles in the electron beam", Surface Science, 1988, 202, 343-353.
- Gates A.D. et Robin J.L. " Heterogeneous nucleation on cleavage steps", Surface Science, 1982, 116, 188-204.
- Gates A.D. et Robins J.L. " Heterogeneous nucleation on cleavage steps ", Surface Science, 1987, 191, 499-517.

- Gillet M. et Renou A. " Reorientation of small palladium particles during growth on an MoS₂ substrate" , 1978, 52, 23-30.
- Harsdorff M. et Reiners G. " Mobility of small gold crystallites on the cleavage planes of alkali halides" , 1981, 85, 267-273.
- Heinemann K., Kim H.K. et Poppa H. " Nucleation, growth, and postdeposition thermally induced epitaxy on gold sapphire", J. Vac. Sci. Technol., 1979, 16(2).
- Honjo G., Takayanagi K., Kobayashi K. et Yagi K." Ultra-High-Vacuum in situ electron microscopy of growth processes of epitaxial thin films", J. of Cristal Growth, 1977, 42, 98-109.
- Hrach R. et Sobotka M. " Methods of mathematical morphology in spatial analysis of island metal films", 1990, 69, 49-54.
- Kashchiev Dimo " Recent progress in the theory of thin film growth", Surface Science, 1979, 86, 14-27.
- Kern R. et Krohn M. " Interaction of metal clusters with surface steps", Phys., Stat. Sol., 1989, 116, 23.
- Koreo Kinoshita " Mobility of small clusters on the substrate surface" , Thin Solid Films, 1981, 85, 223-238.
- Kotzé I.A., Lombaard J.C. et Henning C.A.O. " The accommodation of epitaxial metal embryos on virgin alkali halide surfaces ", Thin Solid Films, 1974, 23, 221-232.
- Laaser W., Dabringhaus et Meyer H.J. " Investigation of condensation and evaporation of alkali halide crystals by molecular beam methods", 1983, 62, 284-290.
- Le Lay G. et Kern R. " Physical methods used for the characterization of modes of epitaxial growth from the vapor phase", J. Crystal Growth, 1978, 44, 197-222.
- Lee Y.W. et Rigsbee J.M. " The effect of dimer mobility on thin film nucleation kinetics", Surface Science, 1986, 173, 49-64.
- Lee Y.W. et Rigsbee J.M. " The effect of dissociation energies on thin film nucleation kinetics", 1986, 173, 30-48.
- Marilyn A. Listvan " Determination of the dependence of domain growth by direct observation of small metal cluster", Surface Science, 1986, 173, 294-309.
- Markov I. et Karaivanov V.D. " On the mobility of small epitaxial island - One-Dimesional Model", Growth and Properties of Metal Clusters, 1980, pp.47-55.

- Mattox D.M. " Thin-Film adhesion and adhesive failure- A perspective", ed. American Society for testing and Materials, 1978, pp.54-62.
- Marcus R.B. et Joyce W.B., Electrostatic Force Between Small (100 Å) charged Islands in the Early Stages of Thin Film Growth, Thin Solid Films, 1971, 7, R3.
- Métois J.J. " Mécanisme de coalescence dynamique d'aggregat ", Growth and Properties of Metal Clusters, 1980, pp. 35-38.
- Métois J.J. et Kern R. " Post-Nucleation phenomena in the volmer-weber mode of epitaxy ", Thin Solid Films, 1979, 57, 231-232.
- Métois J.J., Heinemann K. et Poppa H." In situ investigation of the mobility of small gold clusters on cleaved MgO surfaces", App. Phys. Letters, 1976, 29, 3-1.
- Métois J.J., Heinemann K. et Poppa H." Evidence of translations and relations of gold crystallites vacuum deposited on (111) MgO surfaces at room temperature.", Phil. Magazine, 1977, 35, 5, 1413-1416.
- Métois J.J., Heyraud J.C. et Kern R. " Surface decoration : Localization of crystallites along the steps", Surface Science, 1978, 78, 191-208.
- Milchev A., Vassileva E. et Kertov V." Electrolytic nucleation of silver on a glassy carbon electrode" , 1980, 107, 323-336.
- Mutaftschiev B. "Structure and properties of the interfaces and crystal growth : The mode approach", Materials Chemistry, 1979, 4, 263-290.
- Norman S., Andersson T. et Granqvist C.G. " Optical properties of discontinuous gold films", Physical Review B, 1978, 18, 2.
- Norrmann S. et Andersson T. " Quantitative evolution studies of particles separation, size and shape for vapour -deposited ultrathin gold films on glass substrates", Thin Solid Films, 1981, 77, 359-366.
- Robins J.L. " Observation of nucleation processes", Thin Solid Films, 1976, 32, 151-155.
- Robins J.L. " Problems and progress in describing quantitatively the development of thin film deposits", Surface Science, 1978, 86, 1-13.
- Ruckenstein E. et Chen J.J. " Wetting phenomena during alternating heating in O₂ and H₂ of supported metal crystallites", J.of Colloid and Interface Science, 1981, 86, 1.

- Schalansky C. et Munir Z.A. " The influence of an electric discharge on the growth of Au Crystallites on cleaved (100) NaCl substrate", J. of Crystal Growth, 1989, 97, 310-318.
- Stoop L.C.A. et Van Der Merwe J.H., Elastic Interaction Between Small Epitaxial Islands, J. Crystal Growth, 1974, 24-25, 289.
- Trofimov V.I. " Spacial correlation of particles in island condensates ", Fiz. Tverd. Tela, 1974, 16, 2750.
- Trofimov V.I. " Spacial distribution of interacting nucleation centers in island condensates ", Fiz. Tverd. Tela, 1974, 17, 2478-2480.
- Trofimov V.I. " Evolution of spacial distribution of nuclei during earlier stages of vacuum condensation", Sov.Phys.Solid State, 1977, 19, 5.
- Usher B.F. et Robin J.L. " The role of preferred surface sites in the nucleation and growth of gold on sodium chloride", Thin Solid Films, 1987, 149, 363-383.
- Van Der Merve J.H. et Wills H.H., On the stress and energies associated with inter-crystalline boundaries, Physical Laboratory, University of Bristol, 1949.
- Velfe H.D. " Quantitative investigation of the distribution of gold cluster on NaCl (100) cleavage Faces", Thin Solid Films, 1976, 32, 271-275.
- Venables J.A. " Capabilites and limits of nucleation theories", Thin Solid Films, 1976, 32, 135-141.
- Venables J.A. " Kinetic studies of nucleation and growth at surfaces", Thin Solid Films, 1978, 50, 357.
- Zanghi J.C., Métois J.J., Erre R. et Kern R., Coalescence par chocs intergranulaire dans les couches minces, Thin Solid Films, 1974, 22, 331-350.
- Zhdanov G.I.S. " Electro-Microscope investigation of the interaction mechanism of microcrystals in thin films", Izvestiya Akademii Nauk SSSR., 1983, 47, 6, 1191-1197.