

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

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

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR  
ABDESSATTAR SAIDI

INTERACTION ENTRE CRISTALLITES  
SUR UN SUBSTRAT ANISOTROPE  
(CAS DE L'Au SUR (100)LiCl)

OCTOBRE 1997

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

Je tiens à remercier en premier lieu mon directeur de recherche M. Jean-Claude Zanghi pour sa disponibilité. Sa connaissance profonde du sujet m'a aidé à surmonter certaines difficultés épineuses que j'ai rencontrées au cours de ce travail.

Je suis très reconnaissant à M. Chérif Hamzaoui. En tant que spécialiste en physique théorique, celui-ci a eu la gentillesse de discuter avec moi certains aspects théoriques de mon mémoire.

En fin, un grand merci à mes parents qui n'ont pas manqué une occasion pour me m'appuyer et m'encourager. Sans oublier ma conjointe, Manon, dont l'aide morale continue m'a permis de mener à bien ce travail.

## RÉSUMÉ

Durant les années 50 le développement des méthodes microscopiques a permis la réalisation de multiples expériences sur les couches minces. Ceci a facilité l'étude des premiers stades de leur formation pendant lesquels l'orientation épitaxiale s'établit. Les interactions entre les cristallites d'un dépôt sur la surface d'un substrat ont été étudiées par J. C. Zanghi (1974-1976), E. M. Chan (1976), W. Kappus (1978) et C. Robado (1996) selon l'approche de Hill (1956).

Dans ce mémoire le potentiel d'interaction anisotrope d'origine élastique qui existe entre des cristallites d'*Au* se trouvant sur la surface d'un substrat *LiCl* clivé selon le plan (100) est évalué. Pour ceci, on clive sous ultra-vide ( $10^{-10}$  torr) un cristallite de *LiCl* d'environ  $2\text{ mm}^3$ . On effectue ensuite un dépôt d'*Au* sur le plan (100)*LiCl* suivi d'un recuit de mise en équilibre dynamique. Les cristallites ainsi formés sont examinés au microscope électronique pour déterminer leur position sur le plan du substrat. À partir de la position des cristallites, une fonction de distribution radiale est déterminée. L'utilisation des équations de Born-Green et Yvon à deux dimensions nous permet de déterminer le potentiel intercristallites isotrope. Ceci est possible via un processus numérique itératif. Cependant, pour évaluer le potentiel anisotrope, on présente une méthode simple qui consiste à subdiviser la surface du substrat en plusieurs cadrans de 8 degrés d'ouverture. Ensuite, la fonction de distribution radiale est déterminée dans chacun de ces cadrans et l'on en déduit le potentiel intercristallites anisotrope. Les potentiels ainsi calculés mettent en évidence une anisotropie marquée, représentative de l'anisotropie du substrat. Un facteur de réussite à l'acte de coalescence intercristallites est alors évalué pour prouver que les déformations mécaniques induites par le cristallite dans le substrat ont la forme d'une "rosette" à quatre feuilles, résultat qui est en conformité avec celui de Matsokin (1993) qui a étudié la résultante du mécanisme de frittage à des échelles beaucoup plus grandes.

## TABLE DES MATIÈRES

|   |     |
|---|-----|
| RÉSUMÉ .....  | iii |
| LISTE DES FIGURES .....   | vi  |
| LISTE DES TABLEAUX .....  | ix  |
| LISTE DES ABRÉVIATIONS .....  | x   |
| LISTE DES SYMBOLES .....  | xi  |
| INTRODUCTION .....  | 1   |
| CHAPITRE I  |     |
| ÉQUATION DE BGY À DEUX DIMENSIONS DANS LE CAS                         |     |
| D' INTERACTIONS ANISOTROPES .....                                     | 11  |
| 1.1 Équation intégral-différentielle .....                            | 11  |
| 1.2 Fonction de distribution radiale et fonction de corrélation ..... | 18  |
| 1.3 Équation de BGY .....   | 20  |
| CHAPITRE II   |     |
| PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE .....   | 28  |
| 2.1 Préparation des échantillons .....                                | 28  |
| 2.2 Étude de la réplique de transfert au microscope .....             | 31  |
| 2.3 Détermination de la fonction de corrélation .....                 | 32  |
| CHAPITRE III  |     |
| ANALYSE NUMÉRIQUE DE L'ÉQUATION DE BGY .....                          | 37  |
| 3.1 Étude de la fonction de distribution radiale ( $g$ ) .....        | 37  |

|  |    |
|--|----|
| 3.2 Étude de $K_{BGY}$ .....               | 40 |
| 3.3 Évaluation de $I_{BGY}$ .....          | 47 |
| 3.4 Calcul du potentiel final $u(R)$ ..... | 48 |

## CHAPITRE IV

|   |    |
|---|----|
| RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX .....   | 51 |
| 4.1 Épitaxie .....  | 51 |
| 4.2 Fonctions de distribution radiales .....  | 53 |
| 4.3 Potentiels .....  | 58 |
| 4.4 Forces intercrystallites et coefficient de<br>réussite $\delta$ à l'acte de coalescence ..... | 62 |

|                  |    |
|------------------|----|
| CONCLUSION ..... | 66 |
|------------------|----|

## APPENDICE A

|   |    |
|---|----|
| RÉSOLUTION DE L'ÉQUATION DE LAPLACE À L'AIDE<br>DE LA FONCTION DE GREEN À DEUX DIMENSIONS ..... | 68 |
|---|----|

## APPENDICE B

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| SOLUTION DE L'INTÉGRALE I ..... | 71 |
|---------------------------------|----|

## APPENDICE C

|                  |    |
|------------------|----|
| PROGRAMMES ..... | 74 |
|------------------|----|

|                            |    |
|----------------------------|----|
| LISTE DES RÉFÉRENCES ..... | 86 |
|----------------------------|----|

## LISTE DES FIGURES

| Figure |   | Page |
|--------|---|------|
| 1      | a) Profil de concentration de cristallites sur un substrat avant ( $Au + C$ ) et après migration ( $Au$ ).<br>b) Surface sur laquelle sont déposés les cristallites d' $Au$ ; $Au$ partie libre, $Au + C$ partie figée par une pellicule de carbone. .... | 5    |
| 2      | Histogramme de taille et fonction de distribution radiale d'une collection de cristallites d' $Au$ sur un substrat (100) $KCl$ avant et après recuit de mise en équilibre. ....   | 7    |
| 3      | Subdivision de la surface de travail en 6 cadrans de 60 degrés d'ouverture. ....  | 10   |
| 1.1    | Notations adoptées. ....  | 21   |
| 2.1    | Déformation élastostatique en volume due à la présence de cristallites. ....  | 30   |
| 2.2    | Champ de contrainte tangentielle à partir de la surface de contact pour un plan (100); champ d'égale contrainte tangentielle (trait pointillé); champ de contrainte tangentielle moyen (trait continu). ....  | 31   |
| 2.3    | Mesure d'une fonction de distribution radiale (cas isotrope). ....  | 33   |
| 2.4    | Mesure de la fonction de "distribution radiale" (cas anisotrope). ....  | 34   |
| 3.1    | Fonction de distribution radiale mesurée ( $g_0$ ) pour $\rho = 7 \times 10^{11} cm^{-2}$ , $T = 373 K$ en fonction de $x = R/\bar{d}$ . ....   | 39   |
| 3.2    | Fonction de distribution radiale ( $g_0$ ) expérimentale (trait pointillé) et théorique (trait continu). ....   | 40   |
| 3.3    | Bornes d'intégration ( $r_{min}, r_{max}$ ) de l'équation (3.1.1c) ( $K_{BGY}$ ) pour un $R$ donné. ....  | 41   |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 3.4  | Borne inférieure de l'équation (3.1.1c) ( $K_{BGY}$ ). . . . .   | 42 |
| 3.5  | Interpolation linéaire d'ordre 3 de $g_0$ . . . . .  | 43 |
| 3.6a | Intégrant de l'équation (3.1.1c), pour $R = 60 \text{ \AA}$<br>en fonction de $r$ et $s$ . . . . .   | 44 |
| 3.6b | Intégrant de l'équation (3.1.1c) pour $s = 50 \text{ \AA}$<br>(trait pointillé) et $s = 240 \text{ \AA}$ (trait continu)<br>avec $R = 60 \text{ \AA}$ . . . . .  | 45 |
| 3.7a | Intégrant de l'équation (3.1.1c) pour $R = 150 \text{ \AA}$<br>en fonction de $r$ et $s$ . . . . .   | 45 |
| 3.7b | Intégrant de l'équation (3.1.1c) pour $s = 150 \text{ \AA}$<br>(trait pointillé) et $s = 300 \text{ \AA}$ (trait continu) avec<br>$R = 150 \text{ \AA}$ . . . . .  | 46 |
| 3.8  | $K_{BGY}$ en fonction de $R$ et $s$ pour la fonction<br>de distribution radiale $g_{16}$ . . . . .   | 47 |
| 3.9  | Potentiels obtenus pour différentes itérations et<br>correspondant à la fonction de distribution<br>radiale $g_{16}$ ; a) pour $R$ variant entre 50 et 250 $\text{\AA}$ ,<br>b) pour $R$ pris entre 73,8 et 74,6 $\text{\AA}$ . . . . .                                | 49 |
| 4.1  | Plan de clivage (100) $LiCl$ . . . . .   | 52 |
| 4.2  | Plan d'accolement des cristallites d' $Au$ . . . . .   | 53 |
| 4.3  | Fonctions de distribution radiales du couple (111) $Au$<br>/(100) $LiCl$ correspondant aux cadrans 0, 8, 16, 24, 32,<br>40 et 48 degrés, pour une densité $\rho = 7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ et<br>une température d'équilibre de $T = 373 \text{ K}$ . . . . . | 54 |
| 4.4  | Fonctions de distribution radiales pour : a) une<br>distribution aléatoire de type sphères dures à faible<br>densité b) un système ordonné à longue distance. . . . .  | 55 |
| 4.5  | Fonctions de distribution radiales correspondant aux<br>cadrans 0, 96 et 192. . . . .  | 56 |
| 4.6  | Caractéristiques du premier maximum des fonctions<br>de distribution radiales de la figure 4.3 : a) amplitude<br>( $M$ ) et b) abscisse ( $R_M$ ). . . . .   | 57 |



|      |  |    |
|------|--|----|
| 4.7  | Potentiels correspondant aux fonctions de distribution radiales de la figure 4.3. ....                       | 59 |
| 4.8  | Barrières de potentiel en $u(R)/kT$ pour $R = 50,1 \text{ \AA}$ correspondant aux différents cadrans. ....   | 60 |
| 4.9  | Profondeur du minimum observé sur les courbes de potentiel en fonction du cadran considéré. ....             | 61 |
| 4.10 | Position du minimum observé sur les courbes de potentiel en fonction du cadran considéré. ....               | 61 |
| 4.11 | Forces intercrystallites correspondant aux potentiels de la figure 4.7 en fonction de $x = R/\bar{d}$ . .... | 63 |
| 4.12 | Coefficient de réussite à l'acte de coalescence $\delta$ en fonction de l'azimut. ....                       | 65 |

## LISTE DES TABLEAUX

| Tableau |   | Page |
|---------|---|------|
| III.1   | Fonctions de distribution radiales mesurées expérimentalement (sept premiers cadrans) :<br>cas de l' $Au/(100)LiCl$ ( $\bar{d} = 50 \text{ \AA}$ ; $\rho = 7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ; $T = 373 \text{ K}$ ). . . . . | 38   |
| IV.1    | Groupes de cadrans présentant des fonctions de distribution radiales identiques cas de l' $Au/(100)LiCl$ ( $\bar{d} = 50 \text{ \AA}$ ; $\rho = 7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ; $T = 373 \text{ K}$ ). . . . .            | 56   |

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

|                     |  |
|---------------------|--|
| C                   | Carbone.   |
| <i>Au</i>           | Or.  |
| <i>Si</i>           | Silicium.  |
| PY                  | Approximation de Percus-Yevick.                    |
| BGY                 | Born-Green-Yvon.                                   |
| HNC                 | Approximation de Hyppernetted chain.               |
| $[hkl]$             | Indices de Miller (direction cristalline).         |
| <i>KCl</i>          | Chlorure de potassium.                             |
| <i>LiCl</i>         | Chlorure de lithium.                               |
| <i>LiF</i>          | Fluorure de lithium.                               |
| $(100)KCl$          | Plan de clivage (100) du <i>KCl</i> .              |
| $(111)Au$           | Plan d'accrolement des cristallites d' <i>Au</i> . |
| $(111)Au/(100)LiCl$ | Plan $(111)Au$ parallèle au plan $(100)LiCl$ .     |

## LISTE DES SYMBOLES

|                         |  |
|-------------------------|--|
| $\text{\AA}$            | Angstroem.   |
| $Bar$                   | Barrière de potentiel.   |
| $C$                     | Constante.   |
| $^{\circ}C$             | Degré Celcius.   |
| $C^n$                   | Fonction de corrélation.   |
| $D$                     | Coefficient de diffusion des cristallites sur un plan de clivage.    |
| $\bar{d}$               | Diamètre moyen d'une collection de cristallites.                     |
| $d\vec{r}_i$            | Élément de surface autour de la particule $i$ située à $\vec{r}_i$ . |
| $F(R)$                  | Force d'interaction entre paires de cristallites.                    |
| $G(\vec{r} - \vec{r}')$ | Fonction de Green.   |
| $\Delta G$              | Barrière d'activation.   |
| $g^{(n)}$               | Fonction de corrélation en présence de forces centrales.             |
| $g_{ij}$                | Fonction de distribution radiale.                                    |
| $H_{ij}$                | Hamiltonien.   |
| $K$                     | Degré Kelvin.  |
| $k$                     | Constante de Boltzmann.  |
| $l$                     | Distance entre les particules 3 et 4 ( $\text{\AA}$ ).               |
| $N$                     | Nombre de particules.  |
| $< N >$                 | Nombre moyen de particules.  |
| $P^{(n)}$               | Densité de probabilité.  |
| $R$                     | Distance entre les particules 1 et 2 ( $\text{\AA}$ ).               |
| $R^*$                   | Constante des gaz parfaits.  |
| $r$                     | Distance entre les particules 2 et 3 ( $\text{\AA}$ ).               |
| $\vec{r}_i$             | Vecteur position de la particule $i$ par rapport à l'origine.        |
| $r_{ij}$                | Distance entre la particule $i$ et $j$ en valeur absolue.            |
| $r_{io}$                | Rayon ionique ( $\text{\AA}$ ).                                      |

|                  |  |
|------------------|--|
| $S$              | Surface du substrat sur laquelle on dépose les cristallites ( $cm^2$ ).        |
| $s$              | Distance entre les particules 1 et 3 ( $\text{\AA}$ ).                         |
| $T$              | Température ( $K$ ).   |
| $T_s$            | Température du substrat lors du dépôt ( $K$ ).                                 |
| $T_t$            | Température de recuit du substrat après le dépôt ( $K$ ).                      |
| $U$              | Énergie potentielle totale du système ( $J$ ).                                 |
| $U_{min}$        | Minimum du puits de potentiel ( $J$ ).   |
| $u_o$            | Potentiel initial ( $J$ ).   |
| $u(r_{ij})$      | Potentiel d'interaction entre paires de cristallites ( $J$ ).                  |
| $\tilde{u}_{ij}$ | Potentiel d'interaction entre paires de cristallites (cas anisotrope) ( $J$ ). |
| $\tilde{u}'$     | Dérivée du potentiel d'interaction (cas anisotrope) ( $Jm^{-1}$ ).             |
| $u_k$            | Potentiel à la $k$ ème itération ( $J$ ).                                      |
| $Z$              | Distribution de Maxwell-Boltzmann (fonction de partition).                     |
| $\beta$          | Facteur de collision efficace.   |
| $\delta$         | Facteur de réussite à l'acte de coalescence.                                   |
| $\Delta_i$       | Opérateur de Laplace agissant sur les coordonnées de la particule $i$ .        |
| $\xi$            | Paramètre de couplage.   |
| $\rho$           | Nombre de cristallites par unité de surface ( $cm^{-2}$ ).                     |
| $\nabla_i$       | Opérateur différentiel agissant sur les coordonnées de la particule $i$ .      |
| $\Theta$         | Fonction échelon.  |

## INTRODUCTION

Depuis le début du siècle, les recherches se sont intensifiées dans le domaine de la physique du solide. Elles se sont avérées particulièrement prometteuses au niveau de la science des surfaces, surtout en ce qui a trait à la croissance d'un cristal sur un autre en vue de former une couche mince. Les couches minces sont importantes sur le plan scientifique et technologique.

Sur le plan scientifique il est probable que la première fois que des couches minces ont été préparées, c'était par Faraday (1857) lorsqu'il a exposé des fils métalliques dans une enceinte à vide. En 1887, Nahrwold découvre le dépôt des couches minces par effet Joule, ce qui a permis à Knudt (1888) de mesurer l'indice de réfraction de ces couches. Suite à cela et jusqu'à la fin de la deuxième guerre mondiale, l'intérêt porté sur les couches minces était surtout académique. À partir de 1946 la technologie du vide s'est suffisamment développée pour pouvoir contrôler les propriétés des couches minces. Ceci a permis à plusieurs applications industrielles de voir le jour et, depuis, l'intérêt technologique s'est manifesté d'une manière exponentielle jusqu'à nos jours. En effet, l'exploitation des propriétés électriques des couches minces dans les circuits intégrés est à l'origine du développement rapide dans le monde de l'informatique. De nombreuses applications dans le monde de l'électronique ont également été rendues possibles.

Une bonne connaissance des différents stades de la formation des couches minces ainsi que les processus atomiques mis en jeu s'est alors imposée. De ce fait, la croissance orientée d'un dépôt sur un substrat appelée épitaxie a été intensivement étudiée grâce à l'arsenal des méthodes de microscopie qui étaient disponibles à partir des années 60. Étant données les très petites échelles considérées dans ces études (de l'ordre de  $10^{-10}$  m), les différentes méthodes de microscopie électronique se sont montrées d'une très grande aide.

Des considérations thermodynamiques ont permis de distinguer trois modes de croissance épitaxique des couches minces :

1. Le mode de Frank Van der Merwe qui considère une croissance couche par couche .
2. Le mode de Stanski-Krastanov qui prend en compte une croissance par couches plus îlots tridimensionnels.
3. Le mode de Volmer-Weber qui est un mode de croissance par îlots tridimensionnels.

C'est ce dernier mode qui est considéré dans le présent travail. Dans celui-ci l'énergie de cohésion entre les atomes du dépôt est supérieure à leur énergie de cohésion avec les atomes du substrat.

La croissance épitaxique est, quant à elle, caractérisée par cinq stades. À mesure que le dépôt s'effectue, on distingue :

- a) le premier stade qui correspond à la formation de noyaux composés de quelques atomes suite à la combinaison d'adatomes mobiles sur la surface. La densité de ces noyaux est de l'ordre de  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ;
- b) le second stade granulaire correspond au grossissement de la taille des noyaux mais pas de leur nombre; leur diamètre varie entre 10 et 100 Å;
- c) le troisième stade appelé stade insulaire correspond à la coalescence des noyaux (ou cristallites), ces derniers donnent naissance à des îlots délimitant des lacunes;
- d) le quatrième stade dit lacunaire correspond à la formation des étranglements liant les cristallites les uns aux autres;
- e) le cinquième et dernier stade correspond à la formation d'un film continu.

On pense que l'orientation épitaxique s'installe entre les stades granulaire et insulaire. Voici d'abord un aperçu historique sur ce qui a été réalisé dans le domaine des couches minces.

Volmer et Weber (1925) et Becker et Doring (1935) ont utilisé une approche macroscopique basée sur la thermodynamique classique pour déterminer le taux

de nucléation homogène d'un dépôt sur un substrat de même nature. Volmer (1929) développe une théorie de nucléation hétérogène sur un substrat dont la nature est différente du dépôt. Pound, Simnad et Yang (1954) ont utilisé cette dernière théorie pour étudier la formation de couches minces en condensant une vapeur métallique sur un substrat maintenu à basse température. Leur approche a permis de calculer le taux de formation de noyaux stables sur un substrat. Dans leur travail, ils ont supposé que les atomes présentaient une forme sphérique (spherical-model mode) et pris comme énergie de surface des données volumiques. Cette théorie s'accorde avec les résultats expérimentaux lorsque les noyaux (cristallites) sont de l'ordre d'une centaine d'atomes (J. H. Hollomon et D. Turnbull, 1953).

Cependant, pour les fortes sursaturations, la taille du noyau critique (noyau stable pour lequel les probabilités d'augmentation ou de diminution de taille sont égales) est très faible, et souvent inférieure à 9 atomes (L. Yang, C. E. Birchenall, G. M. Pound, et M. T. Simnad, 1954). Par exemple, pour des noyaux dont la taille est inférieure à six atomes, tous les atomes sont situés sur la surface et la notion d'énergie en volume prise comme énergie de surface devient vague ainsi que la notion même d'énergie de surface. Ainsi, l'approche de Becker-Doring (1935) ne peut être employée.

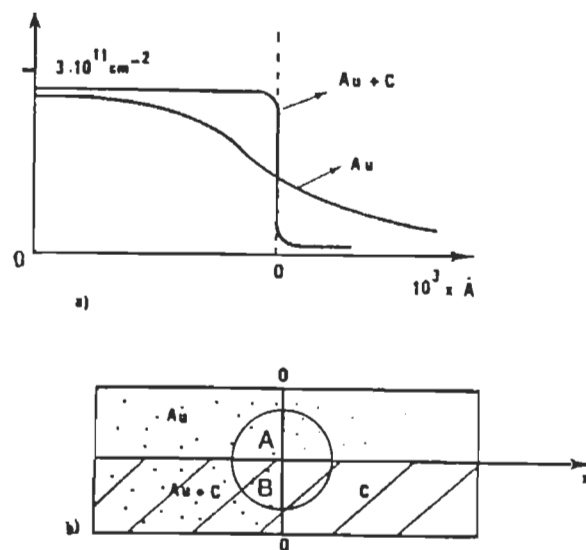
Ceci a poussé Walton (1963) à proposer une théorie microscopique de nucléation valide pour les petits cristallites. Dans le cadre de sa théorie Walton essaye de trouver une explication aux orientations épitaxiales privilégiées (111) et (100) de l'argent sur le plan de clivage (100)*KCl*. L'idée principale de Walton était la suivante : si le noyau supercritique est composé de trois atomes sous forme de triangle alors il va se développer tout en gardant cette même orientation épitaxiale. Il en est de même si le noyau supercritique est constitué de 4 atomes formant un carré et d'orientation épitaxiale (100). Les résultats expérimentaux sont venus confirmer ses hypothèses. Par ailleurs, Walton n'a pas tenu compte du rôle de certains phénomènes postnucléatoires dans l'orientation épitaxiale. En effet, Walton a concentré ses observations sur les cristallites ayant la même orientation épitaxiale plutôt que sur les noyaux à partir desquels ils se sont formés. Par contre, certaines expériences ont montré que certains phénomènes postnucléatoires peuvent être responsables de l'orientation épitaxiale des amas. Afin de mettre en évidence l'importance des phénomènes postnucléatoires dans



l'orientation épitaxique des cristallites, Métois et al. (1972) ont réalisé les expériences suivantes. Après avoir fait subir à un cristal  $KCl$  un clivage *in situ* selon le plan (100), ils ont évaporé de l' $Au$  sous ultra-vide ( $10^{-10}$  torr) sur ledit plan à une température de  $20^{\circ}C$ . Ils ont alors analysé le spectre de diffraction pour constater que les cristallites présentent un plan d'accrolement (111) sur le substrat tout en étant azimutalement désorientés. Ils ont par la suite procédé à un recuit de deux minutes du couple dépôt-substrat à  $100^{\circ}C$ . Ils ont alors remarqué une distribution de taille des cristallites inchangée, mais que ces derniers avaient acquis une orientation épitaxique (111) $Au$ /(100) $KCl$ . Ces deux expériences témoignent du passage du désordre à l'ordre azimutal et laissent croire que les cristallites possèdent une certaine liberté de rotation sur le substrat. Dans une troisième étape ils ont démarré avec une colletion identique à celle de la première expérience et procédé à un recuit d'une heure à  $226^{\circ}C$ . Les résultats étaient alors très révélateurs. L'histogramme de taille a complètement changé et on assiste à l'établissement d'une nouvelle orientation épitaxique (100) $Au$ /(100) $KCl$  en plus de celle observée dans l'autre expérience.

Pour expliquer ces observations, on peut à prime abord adopter l'explication de Chakaraverty (1967) qui veut que le changement de taille des cristallites se produit à la suite du mécanisme de mûrissement d'Ostwald. Celui-ci consiste en la migration d'adatoms des petits cristallites vers les gros, due à la plus grande tension de vapeur qui reigné sur les premiers. Plus tard, on s'est rendu compte que les recuits modérés pratiqués dans la troisième expérience de Métois et al. (1972) ne peuvent amorcer le phénomène d'autodiffusion des atomes sur la surface et que ce processus n'est efficace que pour des températures qui sont de l'ordre de  $600^{\circ}C$ . De plus, Masson et al. (1968) ont observé que lors d'un dépôt d' $Au$  sur un plan (111) $Si$ , sous ultra-vide, il y avait une accumulation de petits cristallites autour des gros. Cette dernière observation va à l'encontre d'un mûrissement d'Ostwald. Une autre explication était donc nécessaire et la plus plausible serait celle basée sur une migration Brownienne des cristallites sur la surface du substrat. Basset (1968) a déjà montré, en condensant de l' $Au$  ou de l'argent sur la molybdénite *in situ* dans un microscope électronique par transmission, que des mouvements de rotation et de faible translation ont été observés chez les cristallites dont le diamètre est inférieur à  $100 \text{ \AA}$ . Cependant, les conditions de propreté de la surface utilisée ont entraîné une remise en doute

(G. W. Sears et J.B Hudson , 1963) des résultats qu'il a obtenus. Il a donc fallu attendre les travaux de Masson (1971) lorsque les conditions expérimentales se sont améliorées pour que ces résultats ne soient plus assujetties aux critiques. Sur une surface (100)*KCl* clivée sous ultra-vide on condense, uniquement sur la moitié gauche de la surface, un jet d'atomes d'*Au* à la température  $T_s = 20^\circ\text{C}$  (voir figure 1). Ceci a été réalisé en cachant l'autre moitié de la surface. La moitié inférieure de toute la surface (zone hachurée) est ensuite recouverte d'une réplique de carbone, qui n'est autre qu'une mince pellicule de carbone qui sert à figer les cristallites. On fait subir ensuite à la surface un recuit à  $T_r = 100^\circ\text{C}$  pendant deux minutes, et on couvre le tout d'une autre réplique de transfert. Par la suite, on dissout le *KCl* dans de l'eau distillée et on examine la zone indiquée par un cercle sur la figure 1 au microscope électronique. Cette zone est située à cheval entre les régions A où les cristallites sont couverts et



**Figure 1\*** a) Profil de concentration de cristallites sur un substrat avant (*Au* + *C*) et après migration (*Au*). b) Surface sur laquelle sont déposés les cristallites d'*Au*; *Au* partie libre, *Au* + *C* partie figée par une pellicule de carbone.

\* Tiré de : KERN, R., 1978. "Croissance épitaxiale (aspects topologiques et structuraux)." *Bull. Minéral.*, 101, 202-33.

B où ils sont découverts . La figure 1a montre le profil de concentration des cristallites avant et après migration. La courbe Au illustre bien le fait que les cristallites non couverts par la première pellicule de carbone sont bien mobiles et que leur coefficient de diffusion sur la surface peut être déduit de la courbe Au au point d'inflexion. Ceux qui ont été figés par la première pellicule ont un profil abrupte attestant qu'ils sont fixes. Leur courbe servira de témoin. Le point d'inflexion des deux courbes est confondu à 10% près.

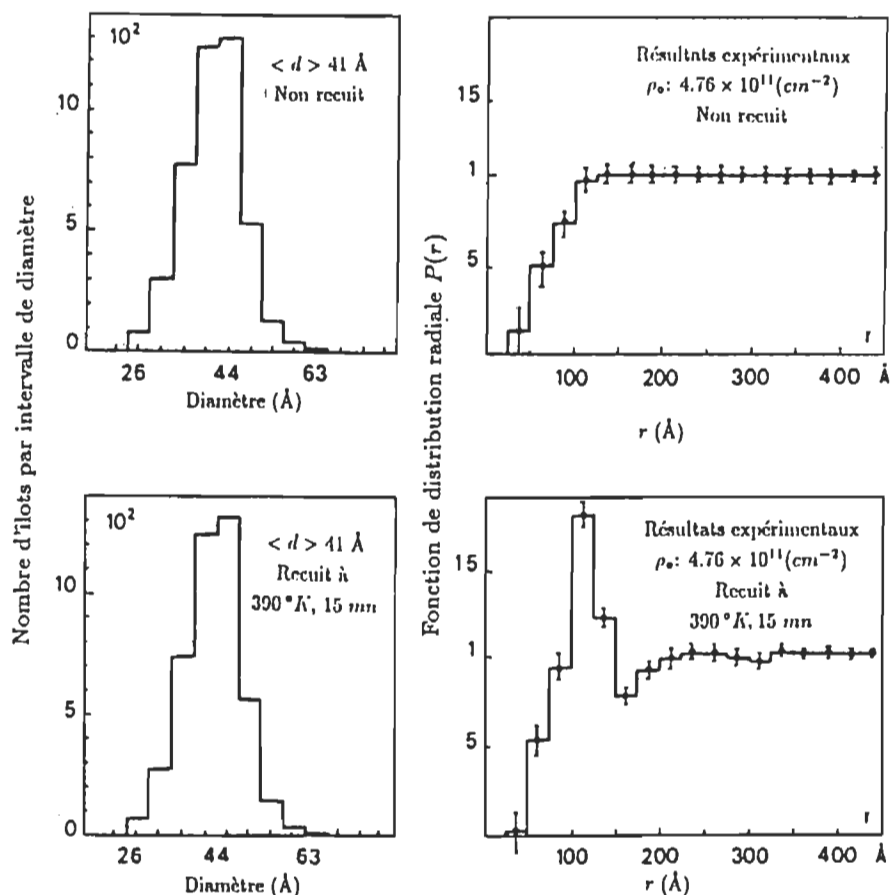
Masson et al. (1971) ont alors constaté que pour le cas des cristallites d'*Au* sur (100)*KCl* et pour une température modérée, le coefficient de diffusion s'annule après un certain temps. Dans leur théorie sur la migration des cristallites, ils expliquent ce phénomène par le passage de l'épitaxie de l'*Au* de (111) à (100) d'une manière progressive (R. Kern, A. Masson et J. J. Métois, 1971). Une autre preuve sur la migration Brownienne des cristallites a été établie indépendamment par Zanghi et al. (1974). Procédant aussi sous ultra-vide ( $10^{-9}$  torr), ces chercheurs ont condensé de la vapeur d'*Au* sur deux surfaces (100)*KCl* différentes. Une des collections de noyaux ainsi formés a été recuite à  $117^{\circ}\text{C}$  pendant 900 s. L'autre a été gardée à une température de  $17^{\circ}\text{C}$  pour servir de témoin. Pour les deux échantillons, la densité  $\rho$  des cristallites est maintenue constante.

Un histogramme de taille a été construit (figure 2) pour les deux échantillons ainsi que la fonction de distribution radiale. On remarque alors que les histogrammes de taille sont identiques pour les deux collections de cristallites avec un diamètre moyen de 41 Å. Par contre, les fonctions de distribution radiales correspondantes sont très différentes.

Ceci a amené Zanghi et al. (1974) à tirer les conclusions suivantes. Étant donnée que la distribution de taille des cristallites est restée la même et que seule leur position a changé, ceux-ci doivent avoir migré sur la surface. En outre, l'allure de la fonction de distribution radiale peut donner des renseignements sur les forces intercristallites.

Des équations reliant le potentiel de paire entre deux cristallites et la fonction de corrélation ont été établies pour la première fois par Yvon (1935) et reformulées indépendamment par Bogolubov (1946) et Born et Green (1946).

Les équations ainsi trouvées portent le nom "d'équations de Born-Green et Yvon (BGY)". Hill (1956) explicite l'équation de BGY à trois dimensions et aboutit à une forme qui peut être résolue numériquement, connue aussi sous le nom d'approximation de BGY. D'autres équations reliant le potentiel intercrystallites à la fonction de corrélation ont été développées. Elles sont connues sous les noms



**Figure 2\*** Histogramme de taille et fonction de distribution radiale d'une collection de cristallites d'Au sur un substrat (100)KCl avant et après recuit de mise en équilibre.

\* Tiré de : KERN, R., 1978. "Croissance épitaxiale (aspects topologiques et structuraux)." *Bull. Minéral.*, 101, 202-33.

d'approximations de Percus Yevick (PY) et Hyppernetted Chain (HNC). Des formes tridimensionnelles reliant le potentiel interatomique à la fonction de corrélation ont aussi été trouvées pour ces deux approximations.

Avec la montée de popularité de la science des surfaces dans la communauté scientifique, E. M. Chan (1976) déduit l'équation de BGY pour un système à deux dimensions. En s'inspirant de l'approche de Hill (1956), Chan a pu développer une forme qui peut être résolue numériquement pour l'équation de BGY à deux dimensions. Ces équations sont utilisables pour le cas des cristallites formés à la surface d'un substrat à la suite d'une condensation d'adatoms. Cependant, ses calculs sont valides dans le cas de potentiels isotropes uniquement. W. Kappus (1978), en partant de l'équation de BGY, trouve la forme intégrale de cette équation et démontre que le cas isotrope peut être considéré comme un cas particulier du cas anisotrope.

Les étapes de calcul de Chan et de Kappus ont été vérifiées par Driss (1994). Vu la disponibilité de données expérimentales précises sur la fonction de distribution radiale (Zanghi et al., 1974, 1975, 1976), le potentiel intercristallites a été calculé pour une distribution de cristallites d'*Au* condensés sur le plan (100)*KCl* (Essid M., 1994 et Robado C. 1996).

Les potentiels  $u$  obtenus nous permettent de déduire la force intercristallites à l'aide de l'équation :

$$F(x) = -\frac{du}{dx},$$

avec  $x = R/\bar{d}$ , où  $\bar{d}$  est le diamètre moyen de la collection de cristallites et  $R$  la distance intercristallites.

Sachant les cristallites mobiles sur le substrat et que leur collision n'aboutit pas toujours à une coalescence, on peut alors calculer la barrière d'activation  $\Delta G$  qui doit être surmontée au cours d'un choc afin que celui-ci soit efficace\* (Kern et Le Lay, 1977) :

---

\* Un choc efficace est une collision entre deux cristallites qui mène à un acte de coalescence.

$$\Delta G = \int_1^\infty F(x)dx.$$

Un facteur d'efficacité à l'acte de coalescence  $\delta$  peut donc être calculé à l'aide de l'expression:

$$\delta = \exp(-\Delta G/R^*T),$$

où  $R^*$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  est la température de mise en équilibre des cristallites sur le substrat.

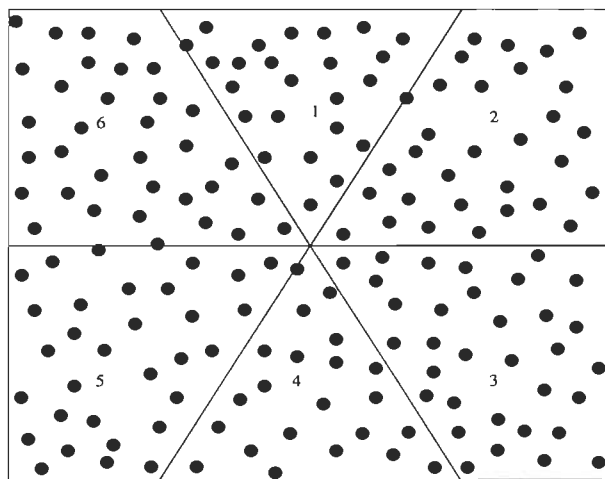
Cette manière de calculer le facteur d'efficacité  $\delta$  est dite théorique. Les potentiels calculés par Zanghi et al. (1974) ont donné un facteur d'efficacité de  $10^{-1}$ . Cependant, il existe une autre méthode expérimentale qui permet de calculer le facteur  $\delta$ . À l'aide de la théorie cinétique de la coalescence, on peut évaluer un facteur  $\beta$  qui s'écrit :

$$\beta = 2\pi D\delta\rho,$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion des cristallites mobiles sur le substrat,  $\rho$  la densité des cristallites et  $\beta$  un coefficient ayant pour dimension l'inverse d'un temps. Les pentes des courbes de  $\beta$  en fonction de  $D$  avec  $\rho$  constant, et de  $\rho$  avec  $D$  constant permettent de trouver un coefficient d'efficacité  $\delta$  de l'ordre de  $10^{-6}$  (1 choc sur un million mène à un acte de coalescence).

Devant cette discordance entre les coefficients d'efficacité, Zanghi suggère que l'anisotropie du substrat aurait un effet sur le potentiel d'interaction entre les cristallites. Par conséquent, la fonction de distribution radiale utilisée pour déterminer ce potentiel doit être remplacée par un ensemble de fonctions de corrélation qui tient compte de l'effet de l'anisotropie du substrat sur le comportement collectif d'une collection de cristallites. Pour ce faire, il propose la méthode des cadrans dont les détails seront donnés dans les chapitres II et III.

L'importance de l'anisotropie a été mise en évidence par Robado C. (1996). Celui-ci a travaillé sur des collections de cristallites d'*Au* déposés sur une surface  $(100)KCl$ . Il a divisé la surface du substrat en 6 cadrans (voir figure 3) de 60 degrés chacun, et il a remarqué que les fonctions de distribution radiales des cadrans 1 et 4 présentent des caractéristiques identiques (même potentiel intercristallites). Il en va de même pour les couples de cadrans (2,5) et (3,6). Ceci constitue en soi une preuve incontestable de la symétrie du substrat et de l'anisotropie des interactions intercristallites.



**Figure 3** Subdivision de la surface de travail en 6 cadrans de 60 degrés d'ouverture.

Il restait donc à déterminer l'effet de l'anisotropie dans tous ses détails, c'est-à-dire tenir compte de l'anisotropie des interactions d'une collection de cristallites dans le calcul du coefficient de réussite à l'acte de coalescence. Pour ce faire, il faut subdiviser la surface à étudier en plusieurs cadrans. Plus l'ouverture de ces cadrans est faible, plus l'information obtenue est fiable pour être attribuée à une direction donnée. C'est cette tâche-là que nous nous proposons d'accomplir dans le cadre de ce travail sur un couple  $Au/(100)LiCl$ . Nous allons mesurer expérimentalement les fonctions de distribution radiales dans chaque cadran, évaluer numériquement le potentiel correspondant et calculer le facteur  $\delta$ .

Ce mémoire est subdivisé comme suit : le premier chapitre est un développement théorique des équations de BGY pour les cas anisotrope et isotrope; le

second chapitre est consacré à la procédure expérimentale; le troisième chapitre est consacré à l'analyse numérique afin de trouver le potentiel intercristallite de paire; le dernier chapitre, est enfin réservé à l'analyse des résultats obtenus ainsi qu'à leurs interprétations.



## CHAPITRE I

### ÉQUATION DE BGY À DEUX DIMENSIONS DANS LE CAS D'INTERACTIONS ANISOTROPES

Dans le cadre de la théorie de l'état liquide, Hill (1956) fait une étude sur les fluides (gaz ou liquides) classiques, monoatomiques et à un degré de liberté, dont l'énergie totale est supposée être égale à la somme des interactions entre paires. Il utilise pour ce faire une approche basée sur les fonctions de distribution dans un ensemble canonique à trois dimensions suivant le travail de Born-Green et de Yvon (BGY). Chan (1977) déduit l'équation de BGY à trois dimensions pour un système bidimensionnel isotrope. Kappus (1978) obtient les équations de BGY pour les systèmes anisotropes et montre que le cas isotrope peut se déduire à partir du cas général anisotrope. Dans ce chapitre, nous développons le travail de Kappus.

#### 1.1 Équation intégral-différentielle

Considérons un système de  $N$  particules sur une surface  $S$  d'un substrat porté à une température  $T$ . Si le système est fermé et homogène, son énergie potentielle lorsqu'il est dans la configuration  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$  s'écrit :

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \xi) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \xi_i \xi_j u(r_{ij}), \quad (1.1.1)$$

où  $u(r_{ij})$  est l'énergie potentielle entre les deux particules situées respectivement à  $\vec{r}_i$  et  $\vec{r}_j$ . Dans cette équation, ainsi que dans ce qui suit, l'énergie potentielle

totale est supposée être égale à la somme des énergies potentielles de paire. Le paramètre  $\xi$  désigne quant à lui le degré de couplage entre une particule centrale bien spécifique et les autres particules du fluide. Sa valeur peut varier entre 0 pour les particules non couplées et 1 pour les particules totalement couplées (cas d'un fluide réel). Autrement dit, lorsqu'il y a couplage de degré  $\xi$ , on remplace  $u(r)$  par  $\xi u(r)$ . C'est Onsager (1933) qui eut le premier l'idée d'introduire ce paramètre dans la théorie des électrolytes. Dans la présente étude, on considère que notre système est assimilable à un fluide réel. Ceci nous permet donc d'attribuer à  $\xi$  la valeur 1 et d'écrire :

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, 1) = U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} u(r_{ij}). \quad (1.1.2)$$

Pour un tel système, les lois de la physique statistique nous permettent d'affirmer, qu'en observant la configuration du système la probabilité pour que la particule 1 soit dans  $d\vec{r}_1$  à  $\vec{r}_1$ , la particule 2 dans  $d\vec{r}_2$  à  $\vec{r}_2, \dots$  et la  $N$ ième particule dans  $d\vec{r}_N$  à  $\vec{r}_N$  peut s'écrire :

$$\frac{\exp[-U/kT] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{Z}, \quad (1.1.3)$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $d\vec{r}_i = dx dy$  (Hill, 1956) et  $Z$  est la fonction de partition définie par :

$$Z = \int_S \dots \int_S \exp[-U/kT] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N. \quad (1.1.4)$$

La probabilité  $P^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n$  d'observer la particule 1 dans  $d\vec{r}_1$  à  $\vec{r}_1$ , la particule 2 dans  $d\vec{r}_2$  à  $\vec{r}_2, \dots$ , et la  $n$ ième particule dans  $d\vec{r}_n$  à  $\vec{r}_n$  et ce, peu importe la configuration des  $N - n$  particules restantes, est la somme de toutes les probabilités (1.1.3) :

$$\frac{d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_n \int_S \cdots \int_S \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \cdots d\vec{r}_N}{Z}, \quad (1.1.5)$$

nous pouvons donc écrire :

$$P^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{\int_S \cdots \int_S \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \cdots d\vec{r}_N}{Z}. \quad (1.1.6)$$

En réalité, les particules sont indiscernables ce qui nous amène à considérer maintenant  $\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ , probabilité que n'importe quelle particule soit dans  $d\vec{r}_1$  à  $\vec{r}_1$ , n'importe quelle autre particule dans  $d\vec{r}_2$  à  $\vec{r}_2, \dots$ , et n'importe quelle autre dans  $d\vec{r}_n$  à  $\vec{r}_n$  et ce, peu importe la configuration des  $N - n$  particules restantes.  $\rho^{(n)}$  n'est rien d'autre que (1.1.6) multipliée par  $N!/(N - n)!$ . Ceci découle du fait qu'il y a  $N$  choix possibles pour la première particule,  $N - 1$  pour la deuxième,  $\dots$  et  $N - n - 1$  pour la nième particule. Sachant aussi que :

$$N(N - 1) \cdots (N - n + 1) = \frac{N!}{(N - n)!},$$

on peut écrire :

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{N!}{(N - n)!} P^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n). \quad (1.1.7)$$

Si l'on normalise cette probabilité on aura :

$$\int_S \cdots \int_S \rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_n = \frac{N!}{(N - n)!}. \quad (1.1.8)$$

Pour  $n = 1$  on a :

$$\int_S \rho^{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N. \quad (1.1.9)$$

Puisque dans notre cas il s'agit d'un fluide, alors tous les points  $\vec{r}_1$  de la surface  $S$  du substrat sont équivalents et donc  $\rho^{(1)}$  est indépendant de  $\vec{r}_1$ . Ceci nous permet d'écrire (1.1.9) comme suit :

$$\rho^{(1)} \int_S d\vec{r}_1 = \rho^{(1)} S = N.$$

Ainsi, on a :

$$\rho^{(1)} = \frac{N}{S} = \rho, \quad (1.1.10)$$

où  $\rho$  est communément appelée densité, qui est égale au nombre de particules par unité de surface.

Nous savons maintenant toutes les équations nécessaires à l'obtention de l'équation intégral-différentielle. Pour cela, appliquons l'opérateur logarithmique à l'équation (1.1.7), ce qui nous donne :

$$\begin{aligned} \ln[\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)] &= \ln \frac{N!}{(N-n)!} - \ln Z \\ &+ \ln \int \dots \int_S \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N. \end{aligned} \quad (1.1.11)$$

Différentions ensuite (1.1.11) par rapport aux coordonnées de la particule 1. Sachant que  $Z$  ne dépend pas des coordonnées des  $N$  particules, on a :

$$\nabla_1 \ln[\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)] = \frac{-\frac{1}{kT} \int_S \int \nabla_1(U) \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}{\int_S \int \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}. \quad (1.1.12)$$

Compte tenu de (1.1.2), on a :

$$\begin{aligned}
\nabla_1 U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) &= \sum_{i=2}^N \nabla_1 u(r_{1i}), \\
&= \sum_{i=2}^n \nabla_1 u(r_{1i}) + \sum_{i=n+1}^N \nabla_1 u(r_{1i}). \quad (1.1.13)
\end{aligned}$$

Injectant ce résultat dans (1.1.12), on obtient :

$$\begin{aligned}
-kT \nabla_1 \ln[\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)] &= \\
&\frac{\sum_{i=2}^n \int_{\vec{S}} \int \exp[-U/kT] \nabla_1 u(r_{1i}) d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}{\int_{\vec{S}} \int \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N} + \\
&\frac{\sum_{i=n+1}^N \int_{\vec{S}} \int \exp[-U/kT] \nabla_1 u(r_{1i}) d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}{\int_{\vec{S}} \int \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}. \quad (1.1.4)
\end{aligned}$$

Étant donné que  $\nabla_1(r_{ij})$  est indépendant de  $r_{n+1}, \dots, r_N$  lorsque  $i$  varie de 2 à  $n$ , (1.1.14) devient :

$$\begin{aligned}
-kT \nabla_1 \ln[\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)] &= \\
&\sum_{i=2}^n \nabla_1 u(r_{1i}) + \sum_{i=n+1}^N \int_S \nabla_1 u(r_{1i}) \times \\
&\left[ \frac{\int_{\vec{S}} \int \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_{i-1} d\vec{r}_{i+1} \dots d\vec{r}_N}{\int_{\vec{S}} \int \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N} \right] d\vec{r}_i. \quad (1.1.15)
\end{aligned}$$

Si on divise ensuite le numérateur et le dénominateur du terme entre crochets par  $Z$ , et compte tenu de (1.1.6), on obtient :

$$\begin{aligned}
-kT\nabla_1 \ln[\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)] &= \sum_{i=2}^n \nabla_1 u(r_{1i}) + \\
&+ \sum_{i=n+1}^N \int_S \nabla_1 u(r_{1i}) \left[ \frac{P^{(n+1)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{r}_i)}{P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)} \right] d\vec{r}_i .
\end{aligned}
\tag{1.1.16}$$

L'interprétation physique de cette importante équation est la suivante : le terme de gauche représentant la force agissant sur la particule 1 à  $\vec{r}_1$  est égal à la somme de deux contributions représentées par les deux termes qui sont à droite dans l'équation (1.1.16). La première est la force d'interaction entre la particule 1 et les particules fixes  $2, \dots, n$ . La deuxième est la force moyenne exercée sur la particule 1 par les particules  $n+1, \dots, N$ .

Utilisant maintenant l'équation (1.1.7) on note que :

$$\frac{P^{(n+1)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{r}_i)}{P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)} = \frac{1}{N-n} \frac{\rho^{(n+1)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{r}_i)}{\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)}$$

Par conséquent, (1.1.16) peut s'écrire :

$$\begin{aligned}
-kT\nabla_1 \ln[\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)] &= \sum_{i=2}^n \nabla_1 u(r_{1i}) + \\
&+ \sum_{i=n+1}^N \int_S \nabla_1 u(r_{1i}) \left[ \frac{1}{N-n} \frac{\rho^{(n+1)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{r}_i)}{\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)} \right] d\vec{r}_i .
\end{aligned}
\tag{1.1.17}$$

Lexamen de l'intégrale :

$$\int_S \frac{\rho^{(n+1)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{r}_i)}{\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)} \nabla_1 u(r_{1i}) d\vec{r}_i,$$

indique qu'elle est indépendante de l'indice  $i$  et qu'elle a la même valeur lorsque  $i$  parcourt les  $N - n$  valeurs de la somme  $\sum_{i=n+1}^N$ . Prenant  $i = n + 1$ , ceci nous permet d'écrire l'équation (1.1.17) comme suit :

$$\begin{aligned} -kT\nabla_1 \ln[\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)] &= \sum_{i=2}^n \nabla_1 u(r_{1i}) + \\ &+ \int_S \nabla_1 u(r_{1\ n+1}) \frac{\rho^{(n+1)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{r}_{n+1})}{\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)} d\vec{r}_{n+1} . \end{aligned} \quad (1.1.18)$$

L'équation (1.1.18) représente une chaîne de  $N - 1$  équations intégral-différentielles interdépendantes où la connaissance de  $\rho^{(n+1)}$  implique celle de  $\rho^{(n)}$  et ainsi de suite. Pour briser cette chaîne d'interdépendance, on utilise l'*approximation de superposition* introduite par Kirkwood (1935). Pour les fluides, il convient de considérer le cas  $n = 2$  dans l'équation (1.1.18), ainsi on obtient :

$$-kT\nabla_1 \ln[\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)] = \nabla_1 u(r_{12}) + \int_S \frac{\rho^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)}{\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} \nabla_1 u(r_{13}) d\vec{r}_3 . \quad (1.1.19)$$

Dans l'équation (1.1.19) le problème de  $n$  particules est réduit à celui de 3 particules où la troisième est représentative de l'ensemble des autres particules. L'approximation de superposition nous permet de négliger l'effet de la non additivité de l'énergie que crée chaque paire de particules et d'écrire :

$$\rho^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \frac{\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_3)\rho^{(2)}(\vec{r}_2, \vec{r}_3)}{\rho^{(1)}(\vec{r}_1)\rho^{(1)}(\vec{r}_2)\rho^{(1)}(\vec{r}_3)} ; \quad (1.1.20)$$

exprimant ainsi le fait que la densité de probabilité de rencontrer un triplet  $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$  est égale au produit des trois densités de probabilité de paire  $(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ ,  $(\vec{r}_1, \vec{r}_3)$  et  $(\vec{r}_2, \vec{r}_3)$  divisé par le cube de la densité macroscopique des particules

$\rho^{(1)} = \rho$  (voir équation (1.1.10)). Par conséquent, cette approximation permet d'écrire l'équation générale suivante :

$$-kT \nabla_1 \ln \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \nabla_1 u(r_{12}) + \frac{1}{\rho^3} \int_S \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_3) \rho^{(2)}(\vec{r}_2, \vec{r}_3) \nabla_1 u(r_{13}) d\vec{r}_3. \quad (1.1.21)$$

Si  $n = 1$ , on aura :

$$-kT \rho \nabla_1 \ln[\rho^{(1)}(\vec{r}_1)] = \int_S \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \nabla_1 u(r_{12}) d\vec{r}_2.$$

Comme  $\rho^{(1)}(\vec{r}_1) = \rho = \text{constante}$ , alors le membre de gauche s'annule donnant ainsi :

$$\int_S \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \nabla_1 u(r_{12}) d\vec{r}_2 = 0, \quad (1.1.22)$$

l'équation (1.1.21) nous sera d'une grande utilité dans le chapitre II. En pratique cependant, il est beaucoup plus facile de travailler avec des fonctions de distribution radiales plutôt qu'avec des densités de probabilité de paire  $\rho^{(2)}$ . Dans la section suivante, nous établirons le lien entre  $\rho^{(2)}$  et la fonction de distribution radiale afin de rendre l'équation (1.1.21) utilisable pour des fins expérimentales.

## 1.2 Fonction de distribution radiale et fonction de corrélation

Reprenons l'ensemble canonique de  $N$  particules sur une surface  $S$  à la température  $T$ . Supposons pour commencer que la densité de particules est si faible qu'on peut les traiter comme un gaz parfait. Lorsqu'on observe la configuration des  $n$  particules, la probabilité d'observer la particule 1 dans  $d\vec{r}_1$  à  $\vec{r}_1$  est indépendante de celle de trouver la particule 2 dans  $d\vec{r}_2$  à  $\vec{r}_2, \dots$  etc, alors nous pouvons écrire :



$$P^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = P^{(1)}(\vec{r}_1) \dots P^{(1)}(\vec{r}_n). \quad (1.2.1)$$

Dans ce travail nous nous intéressons plutôt au cas d'un fluide pour lequel les probabilités sont dépendantes, ce qui nous oblige d'introduire une fonction de corrélation  $C^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$  représentant le facteur par lequel  $P^{(n)}$  dévie du membre de droite de l'équation (1.2.1). Par conséquent, on définit d'une façon générale  $C^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$  comme :

$$P^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = P^{(1)}(\vec{r}_1) \dots P^{(1)}(\vec{r}_n) C^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n), \quad (1.2.2)$$

ou encore, en utilisant (1.1.7) :

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!N^n} [\rho^{(1)}(\vec{r}_1)] \dots [\rho^{(1)}(\vec{r}_n)] C^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n), \quad (1.2.3)$$

avec :

$$\frac{N!}{(N-n)!N^n} C^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = g^{(n)}. \quad (1.2.4)$$

Généralement, c'est cette deuxième fonction de corrélation  $g^{(n)}$  qui est utilisée plutôt que  $C^{(n)}$ . Pour le cas particulier où  $n = 2$  et où on s'intéresse plus particulièrement aux interactions entre paires on a :

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^2 g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (1.2.5)$$

Pour un fluide,  $\rho^{(2)}$  dépend seulement de  $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ . On peut donc écrire :

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^2 g^{(2)}(r_1, r_2) \equiv \rho^2 g_{12}, \quad (1.2.6)$$

où  $g_{12}$  est la fonction de corrélation de paire appelée fonction de distribution radiale. Généralement, quand on étudie les fluides, on utilise l'approximation selon laquelle les interactions intermoléculaires de paires sont additives. Par conséquent, on a recours à la fonction de corrélation de paire  $g$ .

### 1.3 Équation de BGY

Nous allons maintenant établir la fonction intégral-différentielle pour le cas d'un système bidimensionnel présentant des interactions anisotropes et montrer qu'à partir de celle-ci on peut traiter le cas d'interaction isotrope comme étant un cas particulier. Nous montrerons qu'on peut donc aboutir aux équations de Born-Green et Yvon déjà établies par Chan à deux dimensions et qui donnent le potentiel intercrystallites  $u$  en fonction de la densité surfacique  $\rho$  et de  $g$  dans le cas isotrope. L'équation (1.2.6) nous permet de réécrire l'équation (1.1.21) comme suit :

$$-\nabla_1 [\ln g_{12} + \tilde{u}_{12}] = \rho \int_S g_{13} g_{23} \nabla_1 \tilde{u}_{13} d\vec{r}_3, \quad (1.3.1)$$

où  $\tilde{u}_{ij} = u(r_{ij})/kT$ . Compte tenu de (1.1.22) on a :

$$\rho \int_S g_{13} \nabla_1 \tilde{u}_{13} d\vec{r}_3 = 0, \quad (1.3.2)$$

qui exprime le fait que la moyenne des forces agissant sur la particule 1 est nulle. Par conséquent, les équations (1.3.1) et (1.3.2) donnent :

$$-\nabla_1 [\ln g_{12} + \tilde{u}_{12}] = \rho \int_S g_{13} [g_{23} - 1] \nabla_1 \tilde{u}_{13} d\vec{r}_3. \quad (1.3.3)$$

Appliquons ensuite l'opérateur  $\nabla_1$  à (1.3.3) afin de transformer cette équation

intégro-différentielle en une équation intégrale :

$$\Delta_1[\ln g_{12} + \tilde{u}_{12}] = -\rho \int_S [g_{23} - 1] \nabla_1 \{g_{13} \nabla_1 \tilde{u}_{13}\} d\vec{r}_3 \equiv H_{12} . \quad (1.3.4)$$

(1.3.4) est une équation de Laplace qui peut être résolue en faisant appel à la fonction de Green à deux dimensions (voir appendice A, page 68). À cette étape on voit l'apparition d'une quatrième particule qui nous servira comme repère étant donné qu'on veut étudier les interactions dans une direction donnée :

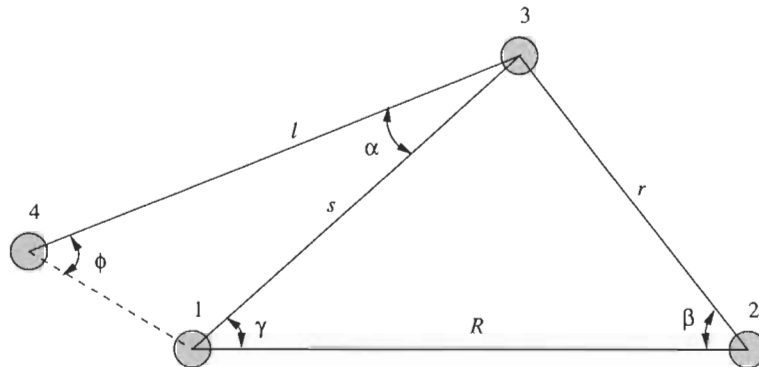
$$G_{14} \equiv G(\vec{r}_1, \vec{r}_4) = (2\pi)^{-1} \ln(|\vec{r}_{14}|). \quad (1.3.5)$$

La solution est alors :

$$\ln g_{12} + \tilde{u}_{12} = (2\pi)^{-1} \int_S \ln[|\vec{r}_{14}|] H_{14} d\vec{r}_4 , \quad (1.3.6)$$

avec

$$H_{14} \equiv \rho \int_S [g_{23} - 1] \nabla_4 g_{34} \nabla_1 \tilde{u}_{34} d\vec{r}_4 . \quad (1.3.7)$$



**Figure 1.1** Notations adoptées.

$H_{14}$  est le même Hamiltonien que  $H_{12}$  mais en prenant la particule 4 comme origine au lieu de la particule 1. L'équation (1.3.6) devient donc :

$$\ln g_{12} + \tilde{u}_{12} = -(2\pi)^{-1} \rho \int_S [g_{23} - 1] d\vec{r}_3 \int_S \nabla_4 \{g_{43} \nabla_4 \tilde{u}_{43}\} \ln[|r_{14}|] d\vec{r}_4 . \quad (1.3.8)$$

Intégrons ensuite par parties la deuxième intégrale de (1.3.8), ce qui donne :

$$\begin{aligned} \int_S \nabla_4 \{g_{43} \nabla_4 \tilde{u}_{43}\} \ln[|r_{14}|] d\vec{r}_4 = \\ [\{g_{43} \nabla_4 \tilde{u}_{43}\} \ln[|r_{14}|]_S - \int_S \{g_{43} \nabla_4 \tilde{u}_{43}\} \frac{\vec{r}_{14}}{|r_{14}|^2} d\vec{r}_4 . \end{aligned} \quad (1.3.9)$$

Le premier terme à droite de l'égalité s'annule sur toute la surface et l'équation (1.3.8) devient :

$$\ln g_{12} + \tilde{u}_{12} = (2\pi)^{-1} \rho \int_S [g_{23} - 1] d\vec{r}_3 \int_S g_{43} \{ \nabla_4 \tilde{u}_{43} \} \frac{\vec{r}_{14}}{|r_{14}|^2} d\vec{r}_4 . \quad (1.3.10)$$

L'équation (1.3.10) est l'expression finale de l'équation de BGY à deux dimensions dans le cas d'interactions anisotropes qu'on peut aisément résoudre numériquement pour d'obtenir le potentiel entre paire, connaissant la valeur expérimentale de la fonction de distribution radiale. À partir de cette équation, on peut déduire l'équation de BGY pour le cas isotrope et qui est conforme à celle trouvée par Chan en 1976 après correction d'une erreur de signe dans l'équation (19). Cette équation de BGY dans le cas isotrope nous est de toute façon indispensable car, du point de vue expérimental, on est incapable d'avoir des fonctions de corrélation expérimentales dans une direction donnée qui contiennent suffisamment d'information. Des détails sur la procédure expérimentale utilisée pour contourner cette difficulté seront fournis dans le chapitre II. On se

contentera pour l'instant de dire qu'elle fait appel aux fonctions de distribution radiales comme si on était en présence d'un substrat isotrope. Dans ce qui suit, nous allons développer les étapes qui nous mènent à l'équation de BGY dans le cas isotrope. Notons que la deuxième intégrale de (1.3.10) peut s'écrire :

$$\int_S g_{43} \{ \nabla_4 \tilde{u}_{43} \} \frac{\vec{r}_{14}}{|\vec{r}_{14}|^2} d\vec{r}_4 = \int_S g_{43} \tilde{u}'_{43} \frac{\vec{r}_{34} \cdot \vec{r}_{14}}{|\vec{r}_{34}| |\vec{r}_{14}|^2} d\vec{r}_4, \quad (1.3.11)$$

où

$$\nabla_4 \tilde{u}_{43} = \frac{\vec{r}_{34}}{|\vec{r}_{34}|} \tilde{u}'_{34}.$$

Par conséquent, (1.3.10) devient :

$$\ln g_{12} + \tilde{u}_{12} = (2\pi)^{-1} \rho \int_S [g_{23} - 1] d\vec{r}_3 \int_S g_{43} \tilde{u}'_{43} \frac{\vec{r}_{34} \cdot \vec{r}_{14}}{|\vec{r}_{34}| |\vec{r}_{14}|^2} d\vec{r}_4. \quad (1.3.12)$$

Si on adopte maintenant les notations de la figure 1.1, on obtient les relations suivantes :

$$|\vec{r}_{14}|^2 = l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha, \quad (1.3.13)$$

$$\vec{r}_{34} \cdot \vec{r}_{14} = |\vec{r}_{14}| l \cos \phi, \quad (1.3.14)$$

$$\cos \phi = \frac{l - s \cos \alpha}{|\vec{r}_{14}|}. \quad (1.3.15)$$

Compte tenu de ces trois dernières équations, (1.3.12) devient :

$$\begin{aligned} \ln g(R) + \tilde{u}(R) = & (2\pi)^{-1} \rho \int_S [g(r) - 1] d\vec{r}_3 \int_0^\infty g(l) \tilde{u}'(l) dl \times \\ & \int_0^{2\pi} \frac{(l - s \cos \alpha)}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} l d\alpha, \end{aligned} \quad (1.3.16)$$

où on utilise le fait que l'élément de surface  $d\vec{r}_4$  s'écrit :

$$d\vec{r}_4 = l dl d\alpha.$$

Dans l'appendice B nous montrons que :

$$\int_0^{2\pi} \frac{(l - s \cos \alpha)}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} l d\alpha = 2\pi \Theta(l - s), \quad (1.3.17)$$

où  $\Theta$  est la fonction échelon définie par :

$$\Theta(l - s) = \begin{cases} 1 & \text{si } l > s \\ 0 & \text{si } l < s \end{cases}.$$

Sachant que l'élément de surface  $d\vec{r}_3$  peut s'écrire  $d\vec{r}_3 = r dr d\beta$ , alors (1.3.12) devient :

$$\ln g(R) + \tilde{u}(R) = \rho \int_0^\infty r [g(r) - 1] dr \int_0^\infty g(l) \tilde{u}'(l) dl \int_0^{2\pi} \Theta(l - s) d\beta, \quad (1.3.18)$$

dans laquelle  $s$  peut être remplacée par  $(R^2 + r^2 - 2rR \cos \beta)^{1/2}$  (voir figure 1.1), ce qui permet de réécrire l'équation (1.3.18) comme suit :

$$\begin{aligned} \ln g(R) + \tilde{u}(R) = & \rho \int_0^\infty r[g(r) - 1]dr \int_0^\infty g(l)\tilde{u}'(l)dl \times \\ & \int_0^{2\pi} \Theta[l - (R^2 + r^2 - 2Rr \cos \beta)^{1/2}]d\beta . \end{aligned} \quad (1.3.19)$$

La fonction échelon est différente de 0 si la condition suivante est satisfaite :

$$l > (R^2 + r^2 - 2Rr \cos \beta)^{1/2}, \quad (1.3.20)$$

ou encore :

$$\cos \beta > \frac{R^2 + r^2 - l^2}{2rR}. \quad (1.3.21)$$

Si on appelle  $\sigma$  la quantité suivante :

$$\sigma = \cos^{-1} \left( \frac{R^2 + r^2 - l^2}{2rR} \right). \quad (1.3.22)$$

L'inéquation (1.3.20) est alors vraie si :

$$\beta < \sigma \quad \text{et} \quad \beta > 2\pi - \sigma. \quad (1.3.23)$$

On peut donc écrire :

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \Theta[l - (R^2 + r^2 - 2Rr \cos \beta)^{1/2}]d\beta &= \int_0^\sigma d\beta + \int_{2\pi-\sigma}^{2\pi} d\beta \\ &= 2 \cos^{-1} \left( \frac{R^2 + r^2 - l^2}{2rR} \right). \end{aligned} \quad (1.3.24)$$

Insérant (1.3.24) dans (1.3.19), on trouve :

$$\begin{aligned} \ln g(R) + \tilde{u}(R) &= 2\rho \int_0^\infty r[g(r) - 1]dr \times \\ &\int_0^\infty g(l)\tilde{u}'(l) \cos^{-1}\left(\frac{R^2 + r^2 - l^2}{2rR}\right) dl . \end{aligned} \quad (1.3.25)$$

Puisqu'on traite le cas isotrope, on peut considérer que  $l$  est confondu avec  $s$  et qu'on a (voir figure 1.1) :

$$r^2 = R^2 + l^2 - 2lR \cos \gamma. \quad (1.3.26)$$

Quand  $\gamma$  varie de 0 à  $2\pi$ ,  $r$  est maximal si  $\cos \gamma = -1$  et minimal si  $\cos \gamma = 1$ . Lorsque  $l$  varie de 0 à l'infini  $r$  varie entre les bornes :

$$r_{min} = (R^2 + l^2 - 2Rl)^{1/2} = |R - l|, \quad (1.3.27)$$

$$r_{max} = (R^2 + l^2 + 2Rl)^{1/2} = R + l. \quad (1.3.28)$$

Par conséquent, on peut changer les bornes d'intégration dans (1.3.26) comme suit :

$$\begin{aligned} \ln g(R) + \tilde{u}(R) &= 2\rho \int_0^\infty g(l)\tilde{u}'(l)dl \times \\ &\int_{|R-l|}^{R+l} r[g(r) - 1] \cos^{-1}\left(\frac{R^2 + r^2 - l^2}{2rR}\right) dr. \end{aligned} \quad (1.3.29)$$



Cette équation est en accord avec l'équation trouvée par Chan en 1976. En utilisant une méthode différente, Chan a obtenu l'équation de BGY pour le cas isotrope bidimensionnel. L'expression qu'il a trouvée pour le potentiel, si on adopte toujours les notations de la figure 1.1, est la suivante :

$$\ln g(R) + \tilde{u}(R) = -\rho \int_0^\infty g(s) \tilde{u}'(s) ds \quad (1.3.30)$$

$$\int_{|R-s|}^{R+s} r[g(r) - 1][\sin^{-1}(Z_1) - \sin^{-1}(Z_2)]dr.$$

avec :

$$Z_1 = \frac{R^2 - (s^2 + r^2)}{2rs}, \quad Z_2 = \frac{(s^2 + r^2)R^2 - (s^2 - r^2)^2}{2rsR^2}. \quad (1.3.31)$$

Ici nous avons corrigé une erreur de signe signalée par Kappus (1978) qui s'est glissée dans une étape intermédiaire du calcul de Chan. Cette équation peut finalement être écrite sous une forme qui peut être résolue numériquement en injectant un potentiel initial. L'équation (1.3.32a) ci-dessous peut être résolue numériquement :

$$u(R) = -kT \ln g(R) + \rho I_{BGY}(R), \quad (1.3.32a)$$

$$I_{BGY}(R) = \int_0^\infty g(s) u'(s) K_{BGY}(R, s) ds, \quad (1.3.32b)$$

$$K_{BGY}(R, s) = - \int_{|R-s|}^{R+s} r[g(r) - 1][\sin^{-1}(Z_1) - \sin^{-1}(Z_2)]dr \quad (1.3.32c)$$

Cette équation nous permet d'extraire le potentiel intercrystallites de paire connaissant la fonction de distribution radiale  $g$ . Dans le chapitre II, nous décrirons la procédure expérimentale qui nous permet de déterminer la fonction de distribution radiale  $g$  dans le cas spécifique qui nous intéresse, c'est-à-dire dans le cas où les particules en interaction sont des cristallites qui sont formés à la suite d'un dépôt d'or sur un substrat  $LiCl$  (chlorure de lithium).

## CHAPITRE II

### PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

L'équation de BGY déterminée dans le chapitre précédent peut être utilisée pour étudier le comportement collectif d'une collection de cristallites sur un substrat. Le couple spécifique étudié dans le cadre de ce mémoire est celui formé d'une collection de cristallites d'*Au* sur un plan de clivage (100)*LiCl*. Le dépôt étudié présente une densité ( $\rho \sim 10^{11} \text{cm}^{-2}$ ) qui nous permet de considérer que cette collection se comporte comme un fluide à la surface du substrat pour lequel la théorie du chapitre I est valable.

#### 2.1 Préparation des échantillons

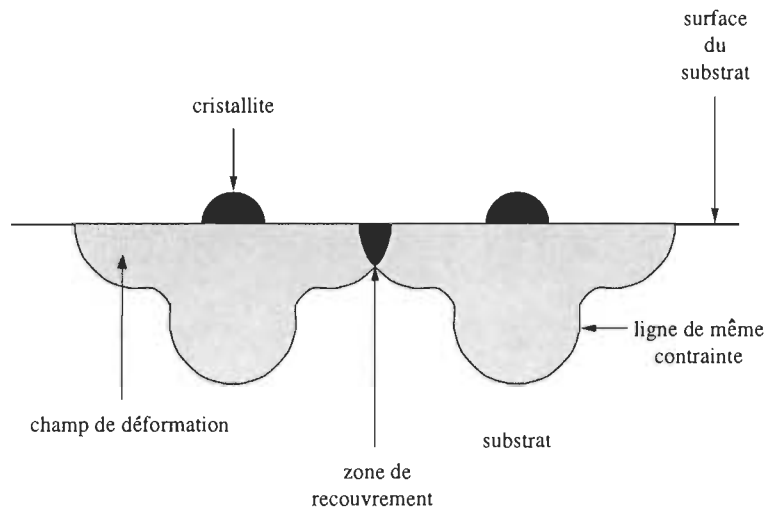
Le dépôt d'*Au* sur un substrat (100)*LiCl* est réalisé dans une enceinte à ultra-vide fabriquée spécialement pour ce genre d'expérience. Cette enceinte nous permet de réaliser des dépôts sur une surface dépourvue de toute impureté et sous une pression résiduelle qui ne dépasse pas les  $5 \times 10^{-12} \text{torr}$ . Elle nous permet ainsi de préparer sept échantillons sans remontée de pression. Pour réaliser ce système, nous avons soudé à l'enceinte sept pompes ioniques dont la vitesse de pompage est de  $5000 \text{ l/s}$ . De plus, un système de pompage cryogénique a été installé afin d'assurer un vide encore plus poussé. Ce système comprend un serpentín de  $12 \text{ m}$  de long et de  $10 \text{ mm}$  de diamètre, dans lequel on fait circuler de l'air liquide par gravité. Le tout est construit autour d'un tube d'inox de  $400 \text{ mm}$  de diamètre et de  $500 \text{ mm}$  de longueur situé au bas de l'enceinte. Un sublimateur de titane est installé à l'extrémité inférieure du tube. Quatorze brides sont disposées autour de la couronne supérieure de l'enceinte afin de permettre le clivage de l'échantillon, la réalisation d'un dépôt d'*Au*, le recuit et le dépôt de carbone.

Dans un four, les monocristaux ( $3 \times 2 \times 2 \text{ mm}$ ) de chlorure de lithium sont dégazés sous ultra-vide pendant 15 minutes à une température d'environ  $150^\circ\text{C}$ . À l'aide d'un index souple, les monocristaux sont acheminés un par un devant un marteau où ils subissent le clivage à la température ambiante. Tout de suite après, ils sont conduits à tour de rôle devant une cellule de Knudsen. Cette dernière se trouve dans une petite enceinte annexe qui communique avec l'enceinte principale à l'aide d'un collimateur centré dans l'une des quatorze brides. Les échantillons sont exposés à un jet d'atomes d'*Au* compris entre  $1,2 \times 10^{13}$  et  $3,2 \times 10^{13}$  atomes  $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  pendant 30 à 90 s. On obtient ainsi une collection dont le diamètre moyen  $\bar{d}$  est de l'ordre de  $50 \text{ \AA}$  avec une densité  $\rho$  de  $7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Le jet d'*Au* provient de l'évaporation d'une petite boule d'*Au* formée dans la cellule de Knudsen à une température d'environ  $1700^\circ\text{C}$ . La température de cette cellule augmente la pression résiduelle de l'enceinte annexe sans augmenter celle de l'enceinte principale car la vitesse de pompage est très haute dans cette dernière. Un obturateur magnétique permet de libérer un jet de vapeur d'*Au* sous un angle de 30 degrés par rapport à la normale de la surface de clivage  $((100)\text{LiCl})$ . Généralement, lorsqu'on clive un cristal selon un plan donné, la surface obtenue n'est pas tout à fait plane; elle présente plutôt de nombreux paliers. Il est donc nécessaire d'incliner le jet d'*Au* afin de pouvoir identifier les marches présentes et de délimiter les terrasses à l'aide de la microscopie électronique. En effet, en observant les clichés obtenus par microscopie on voit des zones de pénombre qui nous permettent d'identifier la présence de ces marches.

Le couple dépôt-substrat (*Au*/ $(100)\text{LiCl}$ ) est ensuite recuit à l'aide d'un second four maintenu à une température de  $100^\circ\text{C}$ . Une fois cette étape terminée, l'échantillon est conduit sur un rail de cuivre où un évaporateur de carbone permet de déposer une fine pellicule de carbone d'environ  $200 \text{ \AA}$  d'épaisseur. Cette dernière étape permet de figer les cristallites d'*Au* sur la surface du substrat, ce qui permet de les localiser et de déterminer leurs coordonnées pour construire la fonction de distribution radiale. L'*Au* a été choisi comme matériau constituant le dépôt pour sa neutralité vis-à-vis des gaz résiduels de l'enceinte.

Lorsqu'on dépose des atomes d'*Au* sur un substrat  $(100)\text{LiCl}$ , ils se mettent en mouvement sous forme d'adatomes et interagissent formant ainsi des

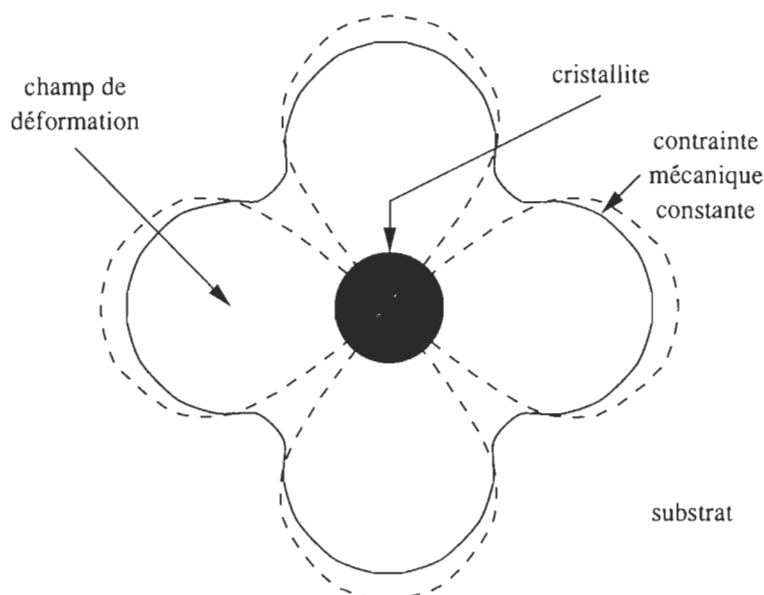
noyaux de trois ou quatre atomes. Si le flux atomique est maintenu, des cristallites immobiles en épitaxie se forment sur la surface du substrat. Lorsqu'on fait subir au couple dépôt-substrat un recuit à une température d'environ  $100^{\circ}\text{C}$  les cristallites s'animent d'un mouvement Brownien (Masson et al, 1971). Après un certain temps, ils occupent des positions d'équilibre les uns par rapport aux autres. L'interaction entre les cristallites et le substrat génère des champs de contraintes du type élastique (Cabrera N., 1965), (Stoop L.C.A. et Van der Merwe J. H., 1974). Le recouvrement de ces champs de déformation ainsi formés crée des interactions répulsives entre les cristallites. Étant donné que le chlorure de lithuim cristallise dans le système cubique à faces centrées (c.f.c), il en résulte une déformation élastostatique anisotrope qui a qualitativement en volume l'allure représentée dans la figure 2.1, et en surface l'allure représentée dans la figure 2.2.



**Figure 2.1** Déformation élastostatique en volume due à la présence de cristallites.

Pour ces raisons, on est en droit de penser que le potentiel qui résulte des interactions entre cristallites dépend de la direction d'approche de ceux-ci sur le substrat (Matsokin V. P., 1993); (Geguzin Ya. E., 1973). Pour déterminer ce potentiel on a recours à l'équation (1.3.32) de BGY qui nous en donne l'expression en fonction de  $g$ . On vérifiera plus loin que  $g$  n'est rien d'autre que la fonction de distribution radiale. Cette fonction est aisément déterminée expérimentalement.

Pour ce faire, il faut commencer par localiser les cristallites les uns par rapport aux autres à l'aide de la microscopie électronique.



**Figure 2.2** Champ de contrainte tangentielle à partir de la surface de contact pour un plan (100); champ d'égale contrainte tangentielle (trait pointillé); champ de contrainte tangentielle moyen (trait continu).

## 2.2 Étude de la réplique de transfert au microscope

Une fois les cristallites figés à l'aide de la pellicule de carbone, on peut sortir le couple dépôt-substrat de l'enceinte à vide pour procéder ensuite à la dissolution du substrat ( $LiCl$ ) dans de l'eau distillée. Lorsque la dissolution du substrat est réalisée, on récupère la fine pellicule (dépôt-film de carbone). Le  $LiCl$  étant dissout, il ne reste qu'une fine pellicule de carbone, appelée réplique de carbone, dans laquelle sont enchassés les cristallites d' $Au$ . L'examen de cette pellicule au microscope électronique permet de mettre en évidence la présence de terrasses. Parmi celles-ci, on choisit une surface de travail d'environ  $10^{-8} cm^{-2}$ . Des images de la réplique de carbone sont prises et agrandies jusqu'à 500 000 fois. Ensuite, une analyse quantitative de l'image permet de déterminer la densité de cristallites, leur forme, leur diamètre moyen et leurs coordonnées.

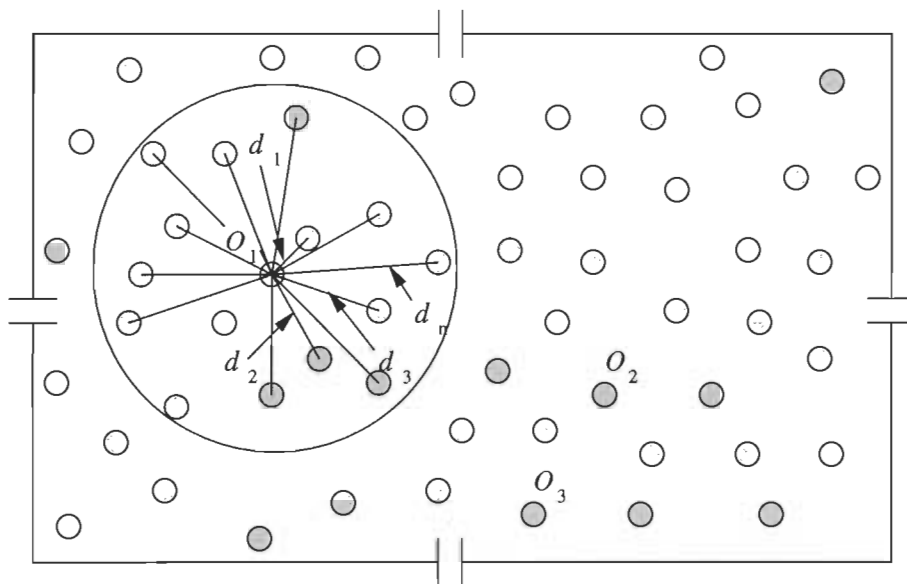
Un analyseur effectue un balayage vertical et horizontal de l'image ce qui permet de sélectionner les cristallites qui ont la taille désirée, de trouver leur centre de gravité et de leur attribuer leurs coordonnées  $(x, y)$ . Afin que l'écart-type des histogrammes de taille des cristallites soit le plus faible, on choisit une plage d'examen aussi parfaite que possible. Celle-ci est retenue pour des mesures ultérieures. Ceci assure l'homogénéité de la collection de cristallites et l'absence du phénomène de la coalescence dynamique; ce dernier phénomène se traduit par l'apparition de cristallites présentant des diamètres très différents (écart-type important).

### 2.3 Détermination de la fonction de corrélation

Comme il a été mentionné à la fin du premier chapitre, il n'est pas possible d'avoir des fonctions de corrélation significatives. Comme alternative Zanghi eut l'idée suivante : au lieu de considérer des fonctions de corrélation, on peut analyser des "fonctions de distribution radiales" pour une ouverture relativement faible dans une direction donnée. Dans la présente étude, l'angle a été fixé de façon arbitraire à 8 degrés, ce qui est beaucoup plus faible que celui pris en compte par C. Robados (1996) et qui était de 60 degrés.

Pour bien comprendre la manière d'obtenir une fonction de distribution radiale dans une direction donnée, il est utile d'expliquer d'abord comment on la détermine sur un substrat isotrope. Dans ce dernier cas, la procédure est simple. Sur une surface de travail, on choisit comme origine ( $O_1$ ) un cristallite quelconque. On explore une zone d'environ 300 Å de rayon centré sur  $O_1$ , rayon au delà duquel l'interaction intercristallites est pratiquement nulle. Dans cette zone, on mesure les distances entre le cristallite situé à l'origine et tous les autres cristallites qui sont à l'intérieur de ce cercle. On déplace ensuite l'origine et on examine une seconde zone, et ainsi de suite (voir figure 2.3). Le nombre total d'origines choisies est d'environ 500 000. Ce nombre élevé d'origines donne des fonctions de distribution radiales qui sont d'une grande précision. L'étape suivante consiste à comptabiliser la fréquence d'apparition des différentes distances  $d_1, d_2$  etc .... Théoriquement elles doivent être séparées chacune de la suivante par une distance infinitésimale. Quant à la distance  $d_1$ , elle doit être

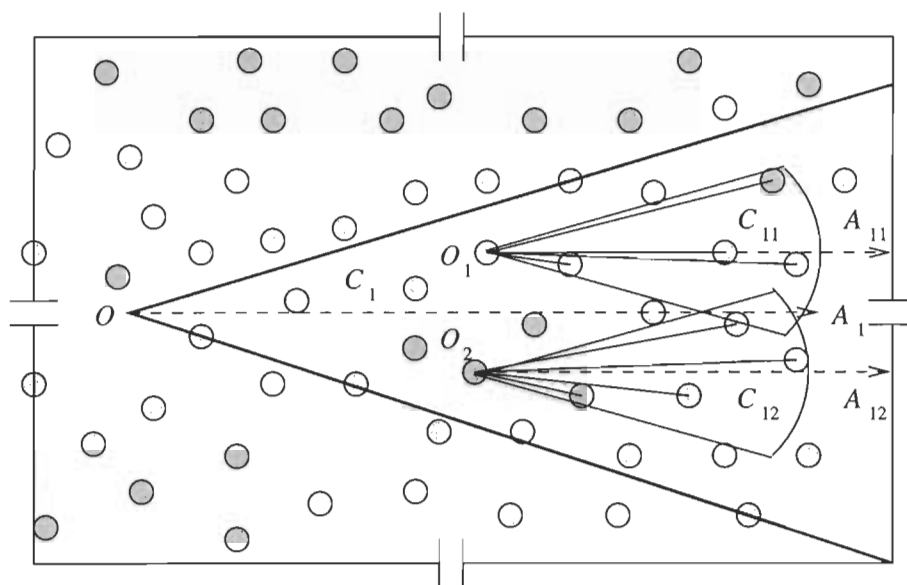
fixée à  $50 \text{ \AA}$  qui est le diamètre moyen d'un cristallite. Sur le plan pratique, les distances  $d_1, d_2$  etc ... sont séparées de  $5 \text{ \AA}$  et la dernière est égale à  $300 \text{ \AA}$ . Une fois ces distances comptabilisées, on construit le diagramme représentant la fréquence d'apparition des différentes distances normalisée en fonction de la distance considérée. Finalement, la fonction de distribution radiale sera construite à partir de la liste constituant ledit diagramme.



**Figure 2.3** Mesure d'une fonction de distribution radiale (cas isotrope).

Pour le cas anisotrope, ce qui semble être notre cas puisque le plan  $(100)LiCl$  est fortement anisotrope, la procédure expérimentale n'est pas très différente de ce que l'on vient de décrire. À partir du centre  $O$  (voir figure 2.4) de la surface de travail, on considère le cadran  $C_1$  qui présente un angle d'ouverture de 8 degrés autour d'un axe  $A_1$ . Remarquons ici qu'il n'est pas impératif que l'ouverture soit précisément de 8 degrés. Au contraire, une ouverture plus petite pourrait nous apporter plus de détails. Cependant, les contraintes expérimentales nous obligent à nous limiter à une telle ouverture du moins pour le moment. On se fixe alors une origine  $O_1$  sur l'un des cristallites dans le cadran  $C_1$ , et à partir de  $O_1$  on construit un cadran  $C_{11}$  d'une ouverture de 8 degrés.

L'axe  $O_1 - A_{11}$  qui divise cette région en deux parties égales doit être parallèle à  $O - A_1$ . On considère ensuite la région qui est située entre un arc de cercle d'un rayon d'environ 300 Å (limite du cadran) et on mesure les distances entre le cristallite situé en  $O_1$  et tous les autres cristallites qui sont situés dans



**Figure 2.4** Mesure de la fonction de “distribution radiale” (cas anisotrope).

la surface limitée par les bornes du cadran et l'arc de cercle. La suite de la procédure est semblable à celle décrite pour le cas isotrope. Toutefois, les axes  $O_1 - A_{11}$ ,  $O_2 - A_{12}$ , etc ... doivent être parallèles entre eux. On obtient ainsi la fréquence d'apparition des distances intercristallites en fonction de la distance considérée, et ceci va représenter notre première fonction de distribution radiale  $g_1$ . On peut aussi considérer celle-ci comme une fonction de corrélation pour ce premier cadran  $C_1$ . De la même manière, une autre fonction  $g_2$  est déterminée pour un deuxième cadran  $C_2$  dont l'ouverture est aussi de 8 degrés et d'orientation  $A_2$ . Le nombre total des cadrans construits de cette manière est de 24, tous juxtaposés pour une ouverture totale de 192 degrés. Ce choix d'une ouverture totale de 192 degrés n'est pas arbitraire. En effet, compte tenu de la symétrie du plan (100)*LiCl*, on s'attend à trouver des fonctions de distribution radiales identiques tous les 90 degrés. Comme il nous est impossible de repérer une direction cristalline sur la surface du substrat, on doit couvrir au moins 180



degrés. Ainsi, on devrait voir apparaître une symétrie dans les fonctions de distribution radiales. On comprend évidemment ici que si l'on considère la fonction de distribution radiale décrite dans le cas isotrope, on obtient une moyenne des fonctions de corrélation.

Dans ce qui suit, nous allons montrer que la fonction  $g^{(2)}(r_{12})$  décrite dans le chapitre I est une fonction de distribution radiale.

Reprenons l'équation (1.1.7). Pour  $n = 2$  on a :

$$N\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (N - 1)P^{(2)}(r_{12}), \quad (2.3.1)$$

ce qui nous permet d'écrire :

$$N\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = (N - 1)P^{(2)}(r_{12})d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (2.3.2)$$

L'équation (2.3.2) exprime la probabilité d'observer un cristallite dans  $d\vec{r}_2$  à  $\vec{r}_2$  lorsqu'un cristallite particulier est dans  $d\vec{r}_1$  à  $\vec{r}_1$ . Par conséquent, la probabilité d'observer un cristallite non spécifié dans  $d\vec{r}_2$  à  $\vec{r}_2$  lorsqu'un cristallite spécifié se trouve à  $\vec{r}_1$  est égale à :

$$C \times g^{(2)}(r_{12})d\vec{r}_2, \quad (2.3.3)$$

où  $C$  est une constante. Pour évaluer cette constante il faut intégrer l'équation (2.3.3) sur toute la surface. Comme il y a  $N - 1$  cristallites autour de celui qui est pris comme origine, on a :

$$C \times \int_S g^{(2)}(r_{12})d\vec{r}_{12} = N - 1 \quad (2.3.4)$$

Par ailleurs, l'intégration de (2.3.1) sur toute la surface donne :

$$\rho^2 \iint_S g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = N(N-1) , \quad (2.3.5)$$

qu'on peut réécrire comme suit :

$$\rho \int_S g^{(2)}(r_{12}) d\vec{r}_{12} = N - 1 \quad (2.3.6)$$

En comparant (2.3.4) et (2.3.6), on constate que la constante est égale à  $\rho$ , qui n'est autre que la densité moyenne de cristallites par unité de surface. Ainsi, (2.3.5) peut s'écrire :

$$\rho \int_0^\infty g^{(2)}(r) 2\pi r dr = N - 1 \quad (2.3.7)$$

où  $\rho g^{(2)}(r)$  est le nombre moyen de cristallites se trouvant entre  $r$  et  $r + dr$  lorsqu'un cristallite est fixé à l'origine. À partir de ceci, on peut conclure que  $g^{(2)}$  est la fonction de distribution radiale qu'on notera dans la suite du texte par  $g$ .

La fonction de distribution radiale a une importance capitale en mécanique statistique car elle est relativement facile à mesurer au laboratoire, du moins dans le cas d'une collection de cristallites sur un plan de clivage. On peut en outre exprimer toutes les variables thermodynamiques d'un système en fonction de  $g$ . Dans les équations (1.3.32), on utilise la fonction  $g$  qui sera déterminée expérimentalement.

## CHAPITRE III

### ANALYSE NUMÉRIQUE DE L'ÉQUATION DE BGY

Rappelons que le but de notre travail est de mettre en évidence un potentiel anisotrope entre paire de cristallites d'*Au* sur un substrat *LiCl* clivé selon le plan (100). Dans ce chapitre, nous montrons que ceci est possible à partir d'une exploitation numérique de l'équation de BGY dérivée au chapitre I.

#### 3.1 Étude de la fonction de distribution radiale ( $g$ )

L'équation de BGY est la suivante :

$$u(R) = -kT \ln g(R) + \rho I_{BGY}(R), \quad (3.1.1a)$$

avec :

$$I_{BGY}(R) = \int_0^\infty g(s)u'(s)K_{BGY}(R,s)ds, \quad (3.1.1b)$$

$$K_{BGY}(R,s) = - \int_{|R-s|}^{R+s} r[g(r) - 1][\sin^{-1}(Z_1) - \sin^{-1}(Z_2)]dr, \quad (3.1.1c)$$

et :

$$Z_1 = \frac{R^2 - (s^2 + r^2)}{2rs}, \quad Z_2 = \frac{(s^2 + r^2)R^2 - (s^2 - r^2)^2}{2rsR^2}. \quad (3.1.2)$$

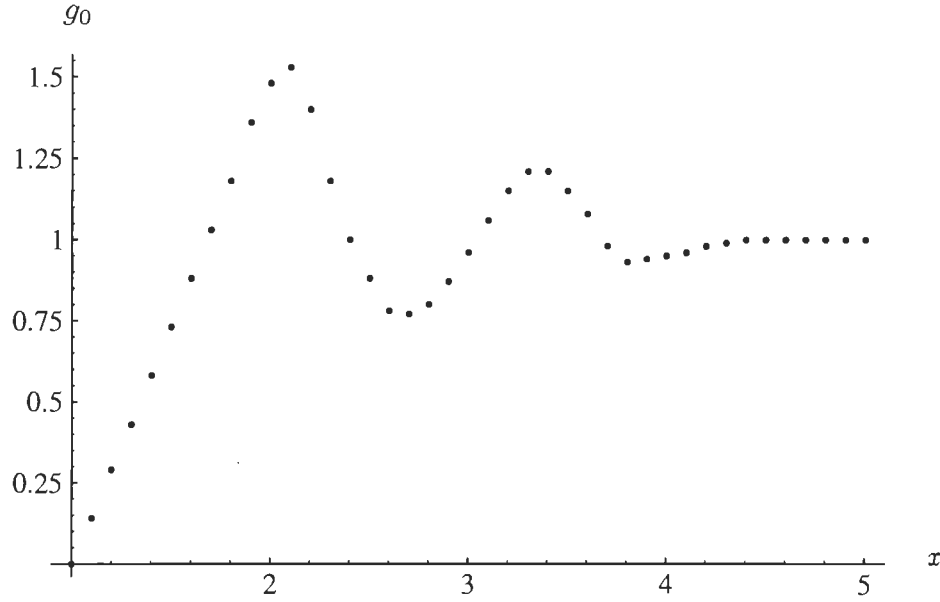
Pour résoudre cette équation (3.1.1) numériquement, il est préférable d'avoir une expression analytique de la fonction de distribution radiale  $g$ . Pour ce faire, on peut, à partir de la courbe expérimentale de  $g$ , dont la procédure d'obtention a été décrite au chapitre précédent, déduire une expression algébrique de  $g$ . Dans le tableau III.1, on retrouve les points expérimentaux obtenus pour les sept premiers cadrans avec une incertitude de  $\pm 0.01$ .

Tableau III.1

Fonctions de distribution radiales mesurées expérimentalement (sept premiers cadrans):  
cas de  $l^1Au/(100)LiCl$  ( $\bar{d} = 50 \text{ \AA}$ ;  $\rho = 7 \times 10^{11} cm^{-2}$ ;  $T = 373 \text{ K}$ ) .

| $r(\text{\AA})$ | $g_0(r)$ | $g_8(r)$ | $g_{16}(r)$ | $g_{24}(r)$ | $g_{32}(r)$ | $g_{40}(r)$ | $g_{48}(r)^*$ |
|-----------------|----------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------|
| 50              | 0,00     | 0,00     | 0,00        | 0,00        | 0,00        | 0,00        | 0,00          |
| 55              | 0,14     | 0,14     | 0,14        | 0,26        | 0,33        | 0,33        | 0,33          |
| 60              | 0,29     | 0,29     | 0,29        | 0,47        | 0,68        | 0,68        | 0,68          |
| 65              | 0,43     | 0,43     | 0,43        | 0,66        | 1,01        | 1,02        | 1,02          |
| 70              | 0,58     | 0,58     | 0,58        | 0,82        | 1,20        | 1,13        | 1,06          |
| 75              | 0,73     | 0,73     | 0,73        | 1,00        | 1,12        | 1,07        | 1,03          |
| 80              | 0,88     | 0,87     | 0,86        | 1,16        | 1,02        | 1,01        | 1,00          |
| 85              | 1,03     | 1,03     | 0,98        | 1,21        | 1,00        | 1,00        | 1,00          |
| 90              | 1,18     | 1,18     | 1,10        | 1,15        | 1,00        | 1,00        | 1,00          |
| 90              | 1,18     | 1,12     | 1,04        | 1,18        | 1,12        | 1,00        | 1,00          |
| 95              | 1,36     | 1,31     | 1,21        | 1,08        | 1,00        | 1,00        | 1,00          |
| 100             | 1,48     | 1,38     | 1,29        | 1,03        | 1,00        | 1,00        | 1,00          |
| 110             | 1,40     | 1,25     | 1,16        | 1,00        | 1,00        | 1,00        | 1,00          |
| 120             | 1,00     | 1,00     | 1,00        | 1,00        | 1,00        | 1,00        | 1,00          |
| 130             | 0,78     | 0,88     | 0,91        | 1,00        | 1,00        | 1,00        | 1,00          |
| 140             | 0,80     | 0,90     | 0,91        | 1,00        | 1,00        | 1,00        | 1,00          |
| 150             | 0,96     | 0,98     | 0,98        | 1,00        | 1,00        | 1,00        | 1,00          |
| 160             | 1,15     | 1,05     | 1,03        | 1,00        | 1,00        | 1,00        | 1,00          |
| 170             | 1,21     | 1,08     | 1,06        | 1,00        | 1,00        | 1,00        | 1,00          |
| 180             | 1,08     | 1,05     | 1,04        | 1,00        | 1,00        | 1,00        | 1,00          |
| 190             | 0,93     | 1,01     | 1,01        | 1,00        | 1,00        | 1,00        | 1,00          |
| 200             | 0,99     | 1,00     | 1,00        | 1,00        | 1,00        | 1,00        | 1,00          |
| 210             | 0,98     | 1,00     | 1,00        | 1,00        | 1,00        | 1,00        | 1,00          |

\* On note par  $g_n$  la fonction de distribution radiale du cadran dont l'ouverture est située entre l'angle  $n$  et  $n + 8$  degrés



**Figure 3.1** Fonction de distribution radiale mesurée ( $g_0$ ) pour  $\rho = 7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ,  $T = 373 \text{ K}$  en fonction de  $x = R/\bar{d}$ .

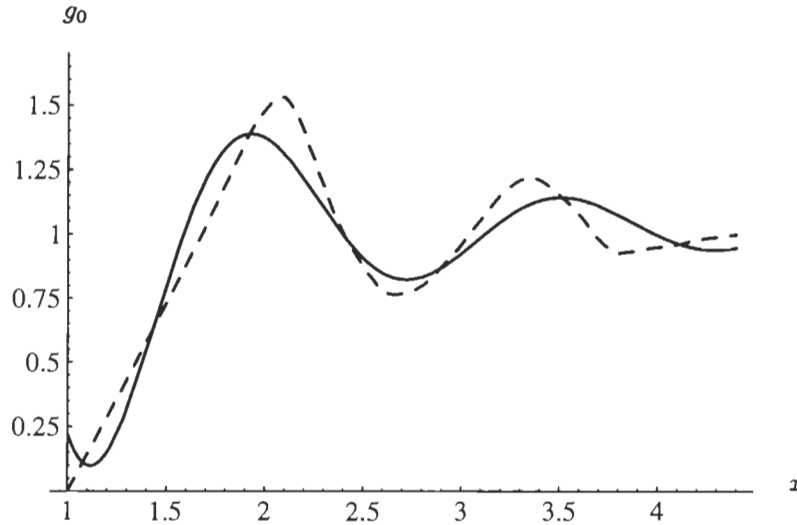
La figure 3.1 représente la fonction  $g_0$  résultant de mesures expérimentales. La présence de plusieurs maxima et minima nous suggère une variation de  $g$  de la forme  $\cos(ax + b)$  en fonction de la distance intercrystallites normalisée ( $x = R/\bar{d}$ ). Comme ces minima et maxima vont en s'amortissant d'une façon exponentielle, il faut qu'on multiplie  $\cos(ax + b)$  par une exponentielle dont l'argument est du type  $(cx - 1)$ . Un autre facteur  $(1/x^e)$  est ajouté afin que l'amortissement coïncide mieux avec la courbe expérimentale. Enfin, on voit que les oscillations se font autour d'une valeur moyenne égale à  $f$  et que la fonction tend vers cette valeur pour les grandes valeurs de  $R$ . Ainsi, l'équation algébrique utilisée pour  $g(R)$  est de la forme suivante :

$$g(x) = f - d \frac{\exp(cx - 1) \cos(ax + b)}{x^e}, \quad (3.1.3)$$

où  $a, b, c, d, e$  et  $f$  sont des constantes qui seront déterminées en utilisant une interpolation non linéaire des points expérimentaux. Un tel essai a été fait avec la fonction  $g_0$  correspondant au premier cadran. Les résultats sont les suivants :

$$\begin{aligned}
a &= -4,03, \\
b &= 4,87, \\
c &= -0,10, \\
d &= -1,19, \\
e &= 1,60, \\
f &= 1,02.
\end{aligned}
\tag{3.1.4}$$

La comparaison entre la courbe expérimentale et celle obtenue à partir de (3.1.3) et (3.1.4) apparaît à la figure 3.2. La coïncidence entre ces deux courbes n'est pas excellente d'où la nécessité d'un traitement numérique des équations de BGY. Cependant, notons que le potentiel généré par la fonction de distribution radiale algébrique possède certains avantages.

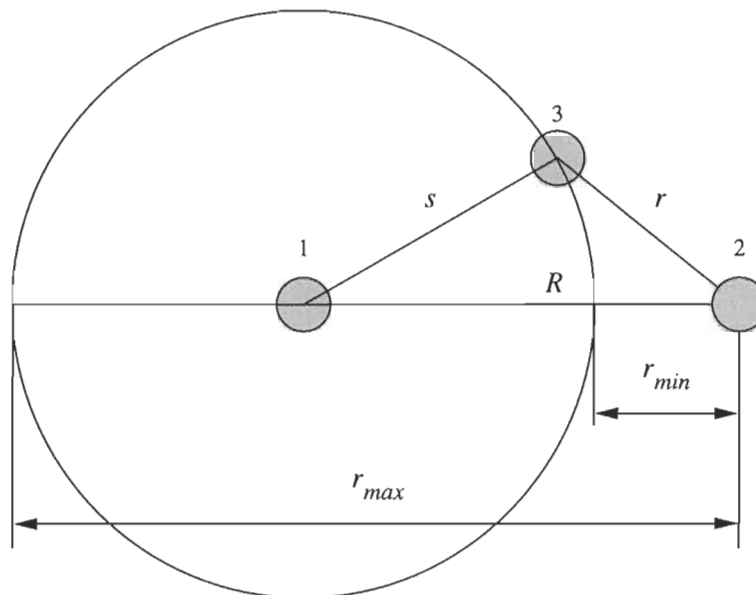


**Figure 3.2** Fonction de distribution radiale ( $g_0$ ) expérimentale (trait pointillé) et théorique (trait continu).

### 3.2 Étude de $K_{BGY}$

L'expression de  $K_{BGY}(R, s)$  donnée par l'équation (3.1.1c) est une fonction

des deux variables  $R$  et  $s$ .  $R$  est la distance entre la paire de cristallites 1 et 2 pour laquelle le potentiel est recherché et  $s$  est la distance entre l'un de ces deux cristallites et un troisième dont la position varie pour décrire toute la surface étudiée (voir figure 3.3).

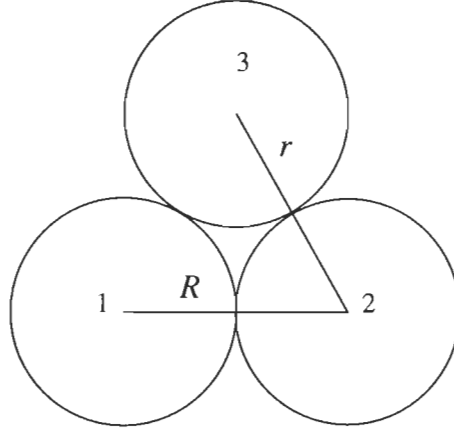


**Figure 3.3** Bornes d'intégration ( $r_{min}, r_{max}$ ) de l'équation (3.1.1c) ( $K_{BGY}$ ) pour un  $R$  donné.

Ainsi, pour une valeur donnée de  $R$ ,  $s$  prend toutes les valeurs possibles. L'intégration du noyau de  $K_{BGY}$  par rapport à  $r$  donne l'effet de la troisième particule quelle que soit sa position par rapport à la paire 1-2. Dans l'appendice C (page 75), nous donnons un exemple des valeurs de  $K_{BGY}$  pour  $R = 51 \text{ \AA}$  et  $s$  variant de 50 à 300  $\text{\AA}$  avec un pas de 5  $\text{\AA}$ .

Toutefois, la distance  $R$  possède une limite minimale physique (encombrement stérique) qui est le diamètre moyen des cristallites ( $\bar{d}$ ). C'est le cas lorsque deux cristallites sont au contact. Dans ce cas, la distance minimale  $r$  correspondant à ce  $R$  minimal ne peut aller en-deçà du diamètre moyen des cristallites comme on le voit à la figure 3.4. Le diamètre moyen des cristallites obtenu dans

la présente étude est  $\bar{d} = 50 \text{ \AA}$ . Par conséquent, la valeur de la borne inférieure de l'intégrale (équation (3.1.1c)) est  $|R - s| = 50 \text{ \AA}$ .

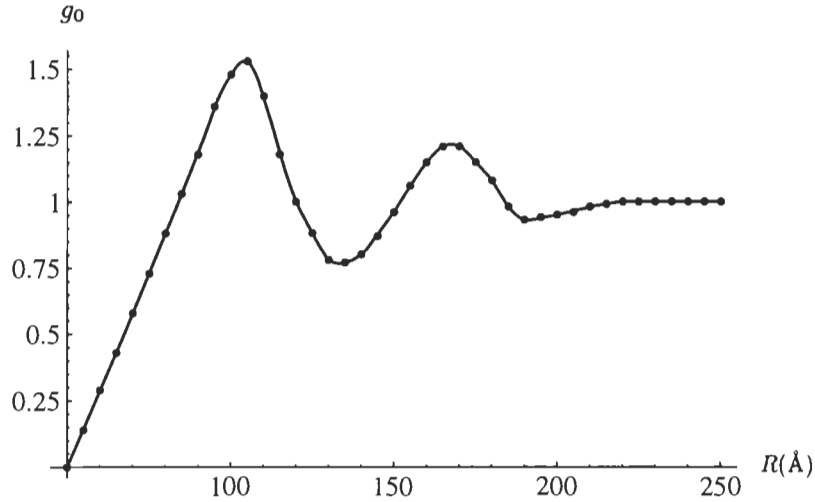


**Figure 3.4** Borne inférieure de l'équation (3.1.1c) ( $K_{BGY}$ ).

La borne supérieure de l'intégrale (équation (3.1.1c)) impose également une valeur maximum que peut prendre la variable  $r$ . Évidemment, lorsque la troisième particule est située loin de la paire 1-2, son effet devient négligeable. Sur le plan pratique, pour s'assurer de l'absence de l'effet de la troisième particule, nous avons fixé la borne supérieure  $R + s$  à  $630 \text{ \AA}$ , valeur au-delà de laquelle on estime que l'effet de la troisième particule n'est plus ressenti par la paire de cristallites 1-2.

Dans la section précédente nous avons mentionné que l'expression analytique de  $g$  n'était pas assez satisfaisante pour pouvoir évaluer numériquement le noyau de  $K_{BGY}$ . On doit alors passer par une interpolation de la fonction  $g$ . Dans la figure 3.5, on a un exemple d'interpolation linéaire de l'ensemble des points générés par le Tableau III.1 pour  $g_0$ . C'est ce type d'interpolation que l'on utilise pour représenter la fonction  $g$  dans l'intégrant de  $K_{BGY}$ .

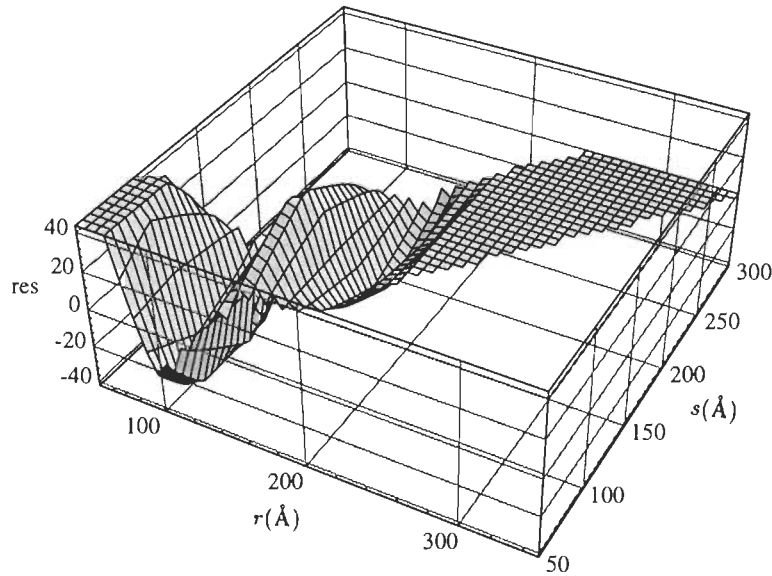




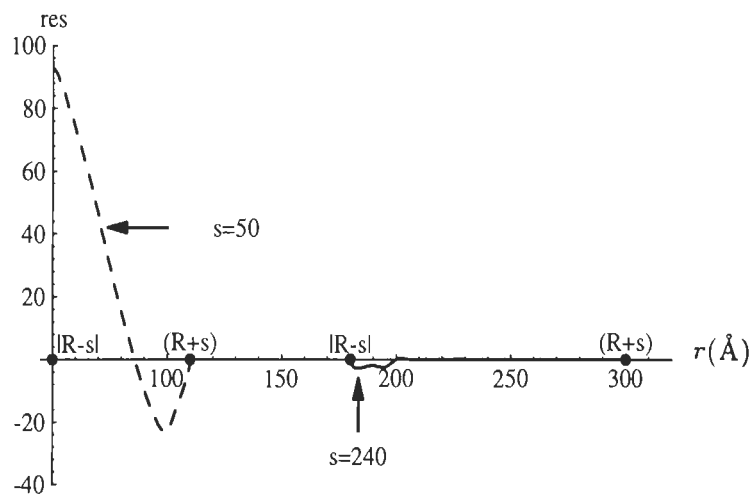
**Figure 3.5** Interpolation linéaire d'ordre 3 de  $g_0$ .

Il est important de choisir l'ordre d'interpolation pour lequel la courbe présente le moins de discontinuité possible. Afin de faire un choix convenable, on est obligé de faire une analyse des différentes courbes issues de différents ordres d'interpolation. Nous avons aussi remarqué que le fait de négliger de faire cette inspection peut entraîner une mauvaise représentation de l'ensemble des points expérimentaux. En effet, les ordres d'interpolation élevés peuvent entraîner de grandes discordances entre la courbe de  $g$  et la distribution des points expérimentaux. La courbe de  $g$  peut être interprétée comme suit : pour une distance  $R \leq 50$  Å, qui est le diamètre moyen d'un cristallite, la fréquence d'apparition des cristallites est nulle. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne de  $R = 50$  Å, cette fréquence augmente et atteint son maximum pour environ  $R = 110$  Å. Ensuite, la courbe continue sous forme d'une sinusoïde qui s'amortit rapidement. Le premier maximum reflète la position d'équilibre du premier voisin, et les autres reflètent le restant d'ordre qui serait présent s'il s'agissait d'un réseau cristallin. On se rappellera que dans le cas des interactions anisotropes qui nous concerne, on doit évaluer  $K_{BGY}(R, s)$  pour toutes les fonctions  $g$  relevées pour différentes directions sur le substrat.

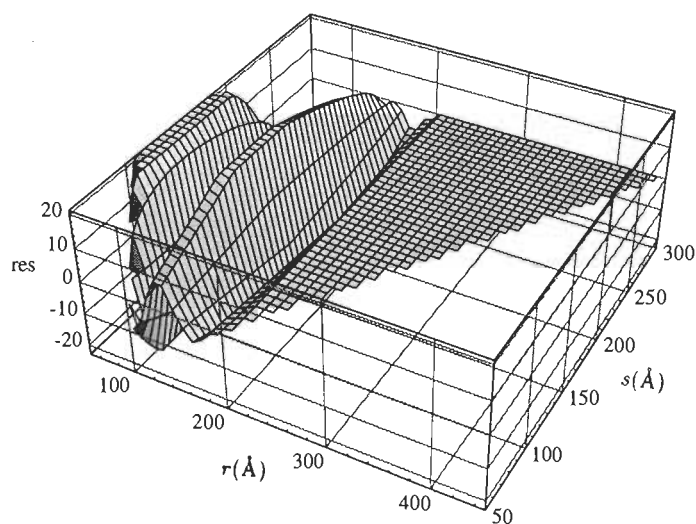
Il est important d'observer l'intégrant de  $K_{BGY}$  avant d'effectuer l'intégration. Plus particulièrement, il faut accorder une attention toute particulière à la borne supérieure qui peut être prise par  $r$  dans le cas où  $R$  et  $s$  prennent des valeurs élevées. Ceci permet de s'assurer que  $K_{BGY}$  est nul ou presque pour ces valeurs-là, et que la borne supérieure de  $630 \text{ \AA}$  imposée représente bien le cas où la troisième particule a un effet nul. Prenons à titre d'exemple le troisième cadran, c'est-à-dire là où la fonction de distribution radiale est identifiée  $g_{16}$ . La figure 3.6a montre l'intégrant ( $res$ ) de l'équation (3.1.1c) pour  $R = 60 \text{ \AA}$  (les deux cristallites sont assez proches). Dans ce cas, la figure 3.6b montre les courbes correspondant à  $s = 50 \text{ \AA}$  en pointillés et  $s = 240 \text{ \AA}$  en continu. On remarque une différence importante entre les amplitudes de l'intégrant. Lorsque  $s = 50 \text{ \AA}$ , la troisième particule est collée à la paire, donc son influence est importante. Par contre, lorsque  $s = 240 \text{ \AA}$  celle-ci est loin de la paire et son influence devient négligeable.



**Figure 3.6a** Intégrant de l'équation (3.1.1c), pour  $R = 60 \text{ \AA}$  en fonction de  $r$  et  $s$ .

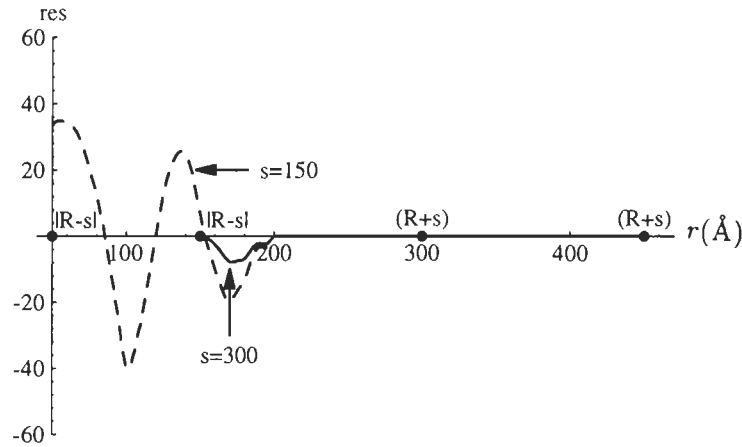


**Figure 3.6b** Intégrant de l'équation (3.1.1c) pour  $s = 50 \text{ Å}$  (trait pointillé) et  $s = 240 \text{ Å}$  (trait continu) avec  $R = 60 \text{ Å}$ .



**Figure 3.7a** Intégrant de l'équation (3.1.1c) pour  $R = 150 \text{ Å}$  en fonction de  $r$  et  $s$ .

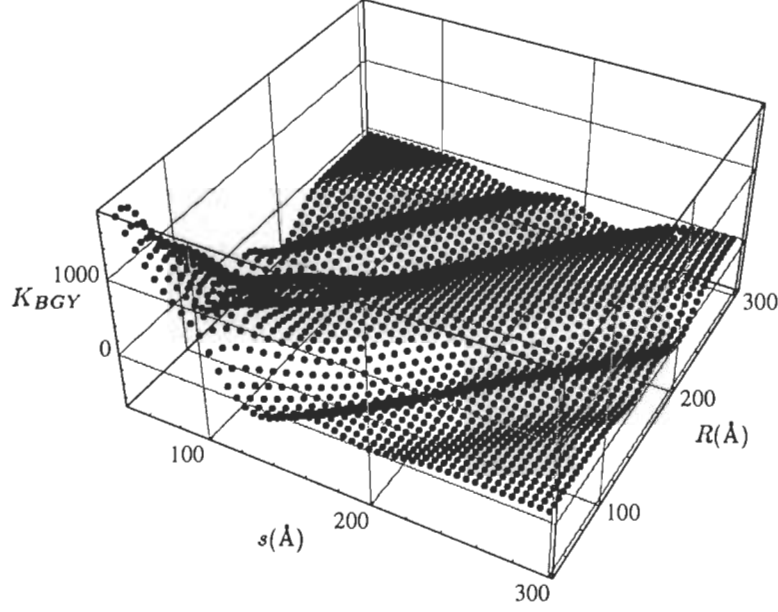
La figure 3.7a montre l'intégrant pour  $R = 150 \text{ \AA}$  (cette fois-ci, lorsque les deux particules 1-2 sont situées assez loin l'une de l'autre). La figure 3.7b montre en pointillé l'allure de l'intégrant quand  $s = 150 \text{ \AA}$  et en ligne continue pour le cas où  $s = 300 \text{ \AA}$ . On remarque que la perturbation créée par la troisième particule existe même lorsqu'elle est loin de la paire 1-2 sauf qu'elle devient de plus en plus faible au fur et à mesure que l'on s'éloigne de ladite paire.



**Figure 3.7b** Intégrant de l'équation (3.1.1c) pour  $s = 150 \text{ \AA}$  (trait pointillé) et  $s = 300 \text{ \AA}$  (trait continu) avec  $R = 150 \text{ \AA}$ .

Nous avons étudié  $K(R, s)$  et vu qu'à chaque valeur du couple  $(R, s)$ , lorsque  $R$  prend les valeurs comprises entre 51 et 250  $\text{\AA}$  par pas de 1  $\text{\AA}$  et  $s$  prend les valeurs comprises entre 50 à 300  $\text{\AA}$  par pas de 5  $\text{\AA}$ , correspond une valeur de  $K_{BGY}(R, s)$ . L'ensemble de ces valeurs est représenté par le graphique de la figure 3.8 toujours pour la même fonction de distribution radiale  $g_{16}$  (troisième cadran qui débute à 16 degrés; voir note au bas du tableau III.1).

En observant la figure 3.8, on remarque que l'amplitude de  $K$  est importante pour des valeurs faibles de  $R + s$  (les cristallites sont proches). Cependant,  $K$  tend vers 0 pour les grandes valeurs de  $R + s$  (c'est le cas où les cristallites sont éloignés).



**Figure 3.8**  $K_{BGY}$  en fonction de  $R$  et  $s$  pour la fonction de distribution radiale  $g_{16}$ .

### 3.3 Évaluation de $I_{BGY}$

Afin de pouvoir évaluer numériquement l'équation 3.1.1b :

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

il faut faire une interpolation de la fonction  $K_{BGY}$  par rapport à la variable  $s$ . Pour chaque valeur de  $R$ , la fonction  $K_{BGY}$  est une fonction de  $s$  dont l'interpolation peut être injectée dans l'équation (3.1.1b) afin d'évaluer cette intégrale. On procède de la même manière que pour l'interpolation de  $g$  (section 3.2). Les bornes de l'intégrale de l'équation (3.1.1b) seront respectivement de 50 et 300 Å. Les raisons de ce choix ont été évoquées à la section 3.2 et se résument

au fait que le diamètre moyen de la collection de cristallites est de 50 Å. La valeur maximale de  $s$  est fixée à 300 Å, valeur au-delà de laquelle l'effet de la troisième particule n'est plus ressenti par la paire 1-2.

En observant les équations (3.1.1a) et (3.1.1b), on se rend compte qu'on ne peut pas évaluer  $I_{BGY}(R)$  sans connaître  $u'(s)$  et qu'on ne peut connaître ce dernier sans connaître  $u(R)$ . Par conséquent, nous devons passer par un processus itératif pour résoudre l'équation (3.1.1a).

### 3.4 Calcul du potentiel final $u(R)$

Le processus d'itération entre  $I_{BGY}(R)$  et le potentiel  $u(R)$  peut être entamé par l'injection d'un potentiel initial dans l'équation (3.1.1b).

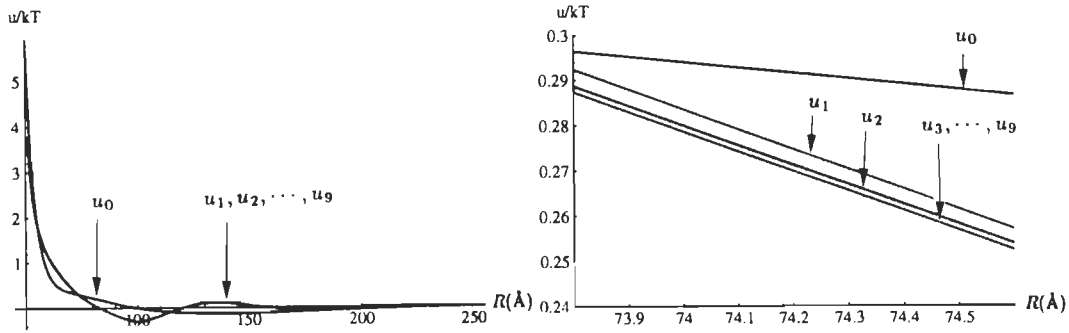
Par ailleurs, on sait que les équations de Percus-Yevick (PY) et hypernetted chain (HNC) peuvent être résolues numériquement pour donner le potentiel entre deux cristallites. Ces dernières équations se résolvent à leur tour via un processus itératif entre  $u(R)$  d'une part et  $I_{PY}$  et  $I_{HNC}$  d'une autre part (Eliseo M. Chan, 1976). Dans le présent travail, nous n'avons opté ni pour l'une ni pour l'autre de ces deux approches, mais plutôt pour celle de BGY. En effet, la raison de ce choix est la suivante : dans l'approche de BGY, la convergence est très rapide après un petit nombre d'itérations comparativement aux deux autres approches et ce, même si le potentiel initial utilisé avec l'approche BGY est assez différent du potentiel final. Cependant, plus le potentiel initial injecté pour démarrer les itérations est proche du potentiel final, plus le nombre d'itérations pour atteindre la convergence est petit. Par conséquent, un choix adéquat de  $u(s)$  est un atout.

Un choix judicieux de  $u(s)$  serait la valeur du potentiel entre une paire de cristallites lorsqu'on ignore l'effet des autres cristallites présents sur la surface étudiée. Dans l'équation (3.1.1a), l'effet du troisième cristallite qui est représentatif de l'ensemble des autres, est donné par le terme  $\rho I_{BGY}$ . On peut alors démarrer les itérations avec le potentiel  $u_o$  correspondant au premier terme

à droite de l'équation (3.1.1a) soit :

$$u_o(R) = -kT \ln g(R). \quad (3.4.1)$$

La fonction  $g(R)$  nous est fournie sous forme d'une liste de points expérimentaux suivis d'une interpolation (voir section 3.2). Ceci nous permet donc d'obtenir  $u_o(R)$ . La dérivée de  $u_o(R)$  nous donne  $u'_o(R)$  qu'on injecte dans l'équation (3.1.1b). L'équation (3.1.1b) nous donne  $I_{BGY}$  qu'on injecte dans l'équation (3.1.1a) pour trouver un premier potentiel  $u_1(R)$  dont la dérivée sera injectée dans (3.1.1b), et ainsi de suite. Il a donc fallu imposer une condition au



**Figure 3.9** Potentiels obtenus pour différentes itérations et correspondant à la fonction de distribution radiale  $g_{16}$ ; a) pour  $R$  variant entre 50 et 250 Å, b) pour  $R$  pris entre 73,8 et 74,6 Å.

sein du programme afin que la boucle itérative ne continue pas indéfiniment. La condition se résume à :

$$\epsilon \equiv \sum_N |u_k(R) - u_{k-1}(R)| \leq 10^{-4}, \quad (3.4.2)$$

où  $u_k$  est le dernier potentiel obtenu par itération.

Le dernier potentiel obtenu est le potentiel final  $u(R)$  qu'on attribue au cadran considéré. La convergence se fait rapidement et le cinquième potentiel est généralement celui qui correspond à la condition (3.4.2). Dans la figure 3.9, on voit qu'à partir de  $u_3$  les potentiels commencent à être confondus, ce qui prouve que la convergence vers le potentiel final est rapide.



## CHAPITRE IV

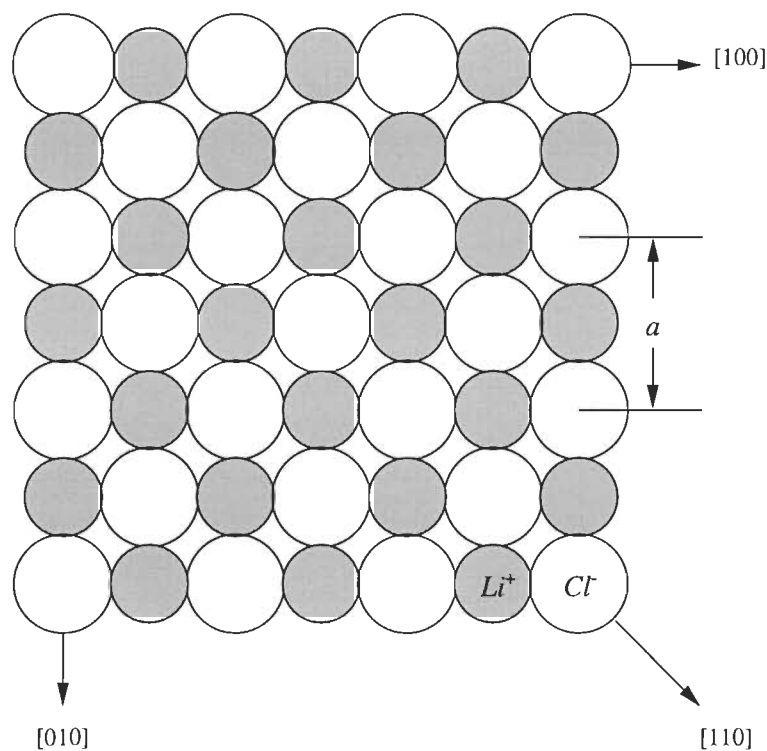
### RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

La méthode des cadrans employée dans la présente étude nous a révélé des renseignements très précieux surtout en ce qui a trait à l'anisotropie du potentiel intercrystallites. Les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations seront exposés dans ce chapitre. Le facteur de réussite à l'acte de coalescence  $\delta$  sera aussi défini et calculé.

#### 4.1 Épitaxie

Les cristallites d'*Au* qui couvrent la surface du substrat sont des ensembles d'atomes qui se sont formés à partir d'adatomes. Dès qu'un atome d'*Au* tombe sur la surface (100)*LiCl*, il se met en mouvement. Étant donnée la température de la surface du substrat (100°C), l'adatome échappe aux puits de potentiel de la surface jusqu'à ce qu'il rencontre un de ses semblables. À ce moment-là, les deux adatomes forment un noyau dont l'énergie de cohésion est importante comparativement à celle des atomes du substrat. À mesure que les noyaux continuent leur diffusion sur la surface, leur chance de grossir augmente.

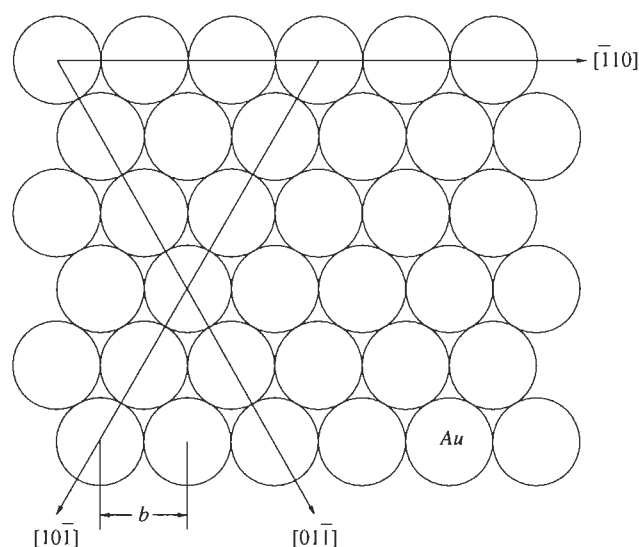
La surface (100) du substrat est constituée d'ions  $Li^+$  ( $r_{io} = 0,93$ ) et  $Cl^-$  ( $r_{io} = 1,63$ ) comme on le voit dans la figure 4.1. La distance des plus proches voisins est de 2,56 Å; il s'ensuit que la distance séparant deux ions de même nature dans la direction [100] est de 5,12 Å. Ceci constitue donc le paramètre de maille  $a$ . On comprend alors que les ions sont au contact dans la direction [100] et [010]. Par contre, lorsqu'on calcule la distance des ions les plus proches dans la direction [110], soit  $a\sqrt{2}/2$ , on trouve 3,62 Å, ce qui est supérieur à deux fois le rayon de l'ion  $Cl^-$ . Donc, les ions  $Cl^-$  ne sont pas au contact dans la direction [110].



**Figure 4.1** Plan de clivage (100) $LiCl$ .

Les cristallites d' $Au$ , vont, quant à eux, s'arranger de façon à présenter leur plan (111) parallèle à la surface (100) $LiCl$ , et le paramètre  $b$  du plan d'accollement de l' $Au$  est de  $2,88 \text{ \AA}$  (figure 4.2). La discordance paramétrique entre dépôt et substrat ainsi que la forte énergie de cohésion de l' $Au$  comparée à celle de  $LiCl$  peuvent provoquer des déformations au niveau du substrat. Celles-ci peuvent s'étendre bien au-delà des frontières du cristallite. Ceci a été constaté par Matsokin en 1993 pour plusieurs couples dépôt-substrat mais à des échelles beaucoup plus grandes que celles étudiées ici. Lorsque deux cristallites s'approchent l'un de l'autre, les déformations qui les accompagnent se chevauchent et la discordance des paramètres de maille entraîne des déformations importantes dans la zone de recouvrement. L'augmentation de cette zone de recouvrement se traduit, lorsque les cristallites se rapprochent, par une répulsion. Pour qu'il y ait coalescence, il faut donc franchir la barrière de potentiel ainsi créée.

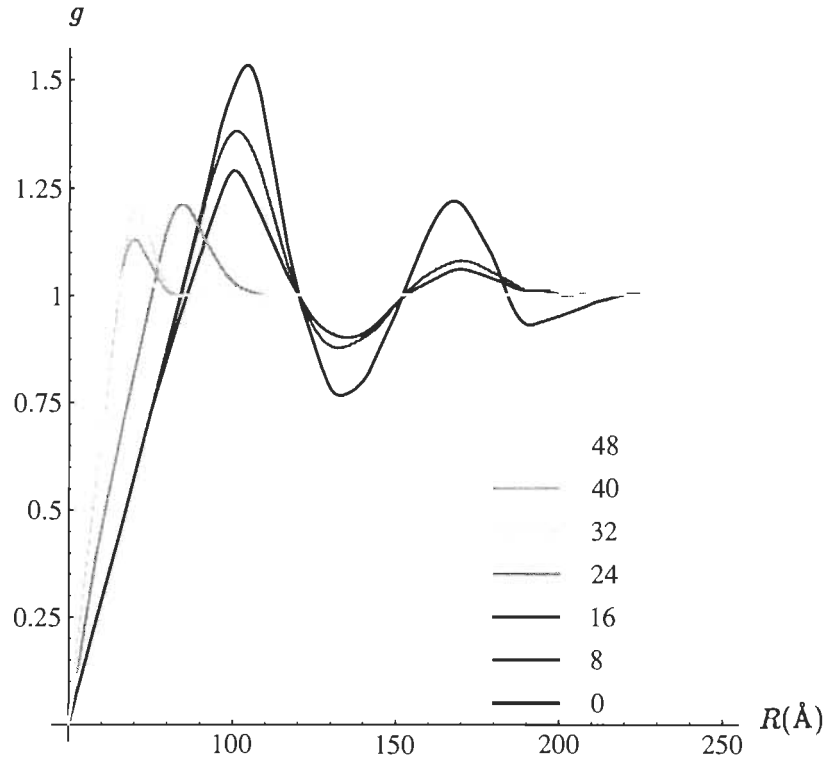
On se permettra d'avancer à cette étape que les contraintes élastiques causées par la présence des cristallites sur la surface du substrat seront plus importantes dans les directions où les ions du substrat se touchent, à savoir les directions  $[100]$  et  $[010]$ . À l'aide de la méthode des cadrans déjà décrite au chapitre II, nous avons déterminé les fonctions de distribution radiales relatives à 24 cadrans différents, présentant une ouverture de 8 degrés. Dans ce qui suit, on designera par "cadrant 0" le premier cadrant, "cadrant 8" le deuxième etc...



**Figure 4.2** Plan d'accolement (111) des cristallites d'Au.

## 4.2 Fonctions de distribution radiales

Les fonctions de distribution radiales obtenues pour différentes directions révèlent la présence d'une forte anisotropie. En effet, l'allure de la fonction de distribution radiale diffère d'un cadrant à l'autre. Les précautions prises lors de la réalisation des expériences écartent toute possibilité d'erreur due à la présence d'impuretés ou de gaz résiduels adsorbés en surface. L'ensemble des fonctions de distribution radiales obtenues pour les cadrans 0, 8, 16, 24, 32, 40, 48 degrés sont représentées dans la figure 4.3.



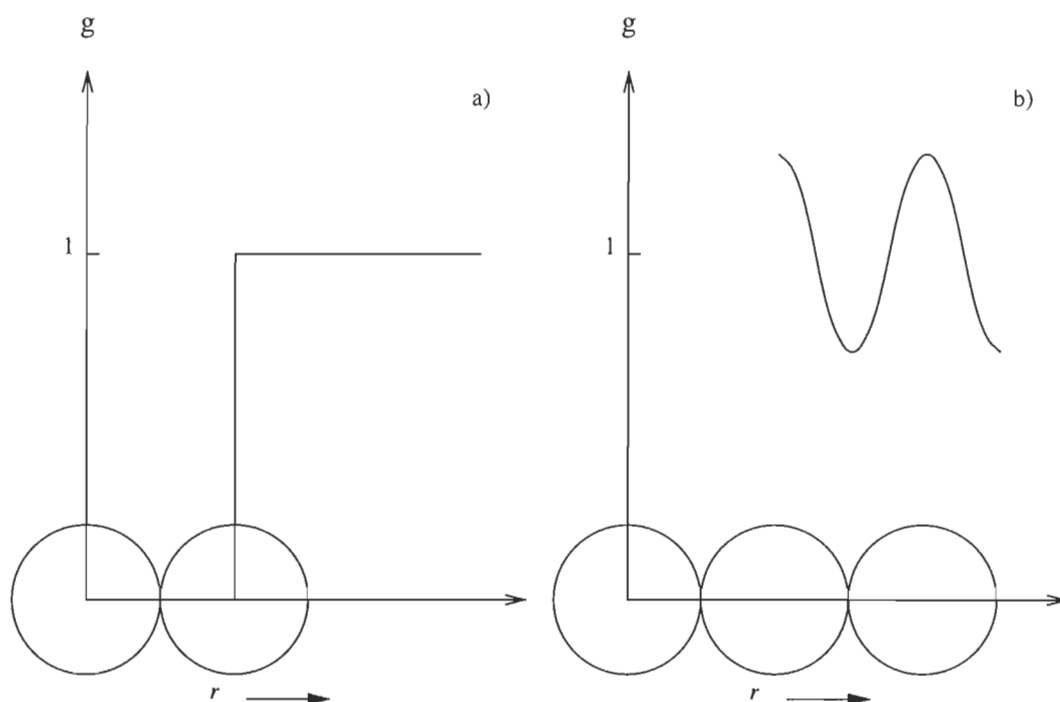
**Figure 4.3** Fonctions de distribution radiales du couple (111)Au/(100)LiCl correspondant aux cadrans 0, 8, 16, 24, 32, 40 et 48 degrés, pour une densité  $\rho = 7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  et une température d'équilibre de  $T = 373 \text{ K}$ .

L'équation (3.1.1a) peut s'écrire :

$$g(R) = \exp \left\{ \frac{1}{kT} [-u(R) + \rho I_{BGY}(R)] \right\}.$$

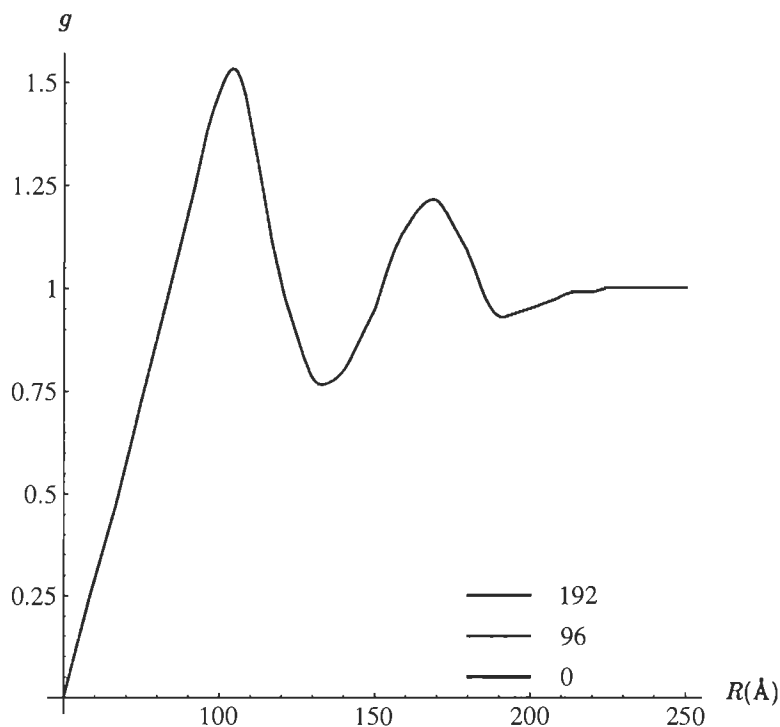
Cette équation montre que pour une densité  $\rho$  donnée et pour une température  $T$  fixe, la variation de  $g(R)$  ne peut être due qu'à une variation du potentiel intercrystallites. Ceci est le cas dans nos expériences. Ces fonctions de distribution radiales d'une extrême précision révèlent la présence d'anisotropie de surface, puisqu'elles diffèrent selon le cadran considéré. Elles témoignent aussi de la présence d'un certain ordre dans la position des cristallites. En effet, la fonction de distribution radiale correspondant à une interaction du type sphères

dures aurait l'allure de la figure 4.3a pour une faible densité. Par contre, celle d'une distribution correspondant à un réseau cristallin présenterait l'allure de la figure 4.4b. On voit ainsi que nos fonctions sont intermédiaires entre les deux.



**Figure 4.4** Fonctions de distribution radiales pour ; a) une distribution aléatoire diluée de type sphères dures à faible densité et b) un système ordonné à longue distance.

Dans le cas de l'*Au* sur un plan (100)*LiCl*, elles commencent par une forte pente. Cette pente à l'origine provient vraisemblablement du recouvrement d'un champ de contraintes à l'intérieur du substrat. Un autre fait remarquable a été observé. Si l'on superpose les fonctions de distribution radiales correspondant aux cadrans 0, 96, 192 comme dans la figure 4.5, on voit qu'elles sont presque identiques.



**Figure 4.5** Fonctions de distribution radiales correspondant aux cadrans 0, 96 et 192.

**Tableau IV.1**

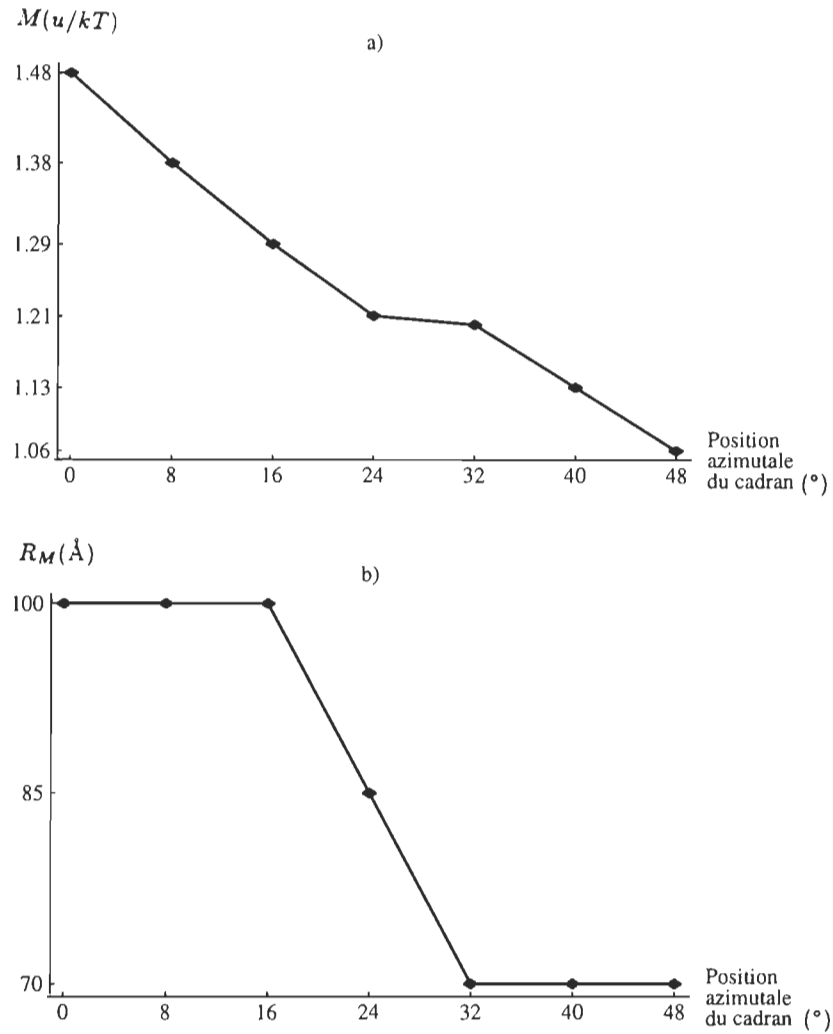
Groupes de cadrans présentant des fonctions de distribution radiales identiques  
cas de l' $Au/(100)LiCl$  ( $\bar{d} = 50 \text{ \AA}$ ;  $\rho = 7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ;  $T = 373 \text{ K}$ ).

|     |     |     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 0   | 8   | 16  | 24  | 32  | 40  | 48  |
| 96  | 88  | 80  | 72  | 64  | 56  | ↵   |
| ↵   | 104 | 112 | 120 | 128 | 136 | 144 |
| 192 | 184 | 176 | 168 | 160 | 152 | ↵   |

Chaque colonne représente un groupe de cadrans présentant la même fonction de distribution radiale.

Dans le Tableau IV.1, on voit dans chaque colonne les groupes de cadrans présentant des fonctions de distribution radiales identiques. L'amplitude ( $M$ ) et

l'abscisse ( $R_M$ ) du premier maximum des différentes fonctions de distribution radiales sont représentées dans la figure 4.6 pour la première ligne du Tableau IV.1.



**Figure 4.6** Caractéristiques du premier maximum des fonctions de distribution radiales de la figure 4.3 : a) amplitude ( $M$ ) et b) abscisse ( $R_M$ ).

Plus l'amplitude du premier maximum ( $M$ ) est importante plus la position d'équilibre du premier voisin est stable. L'abscisse du premier maximum ( $R_M$ )

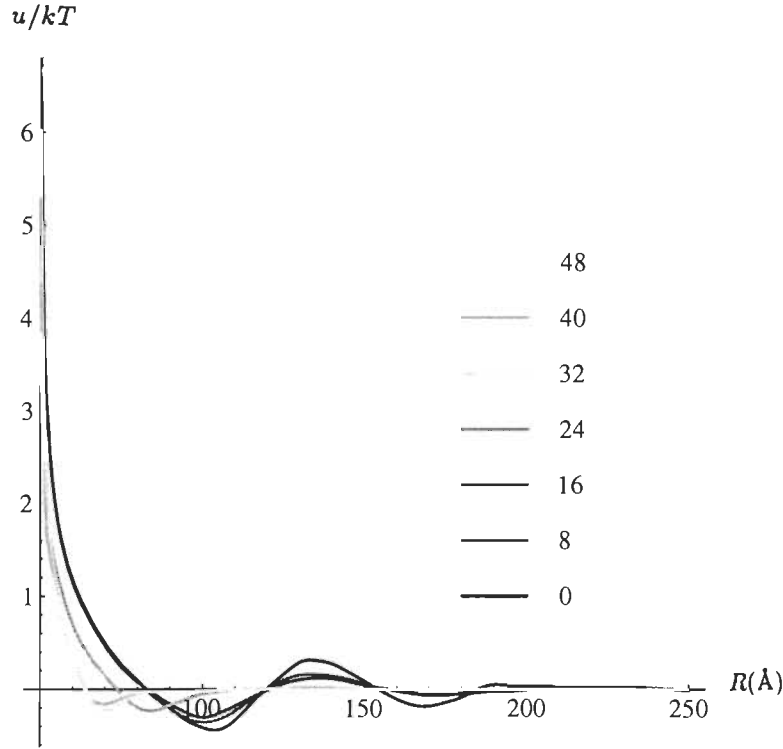
représente la position la plus probable du premier voisin. La figure 4.6b montre que pour les cadrans 0, 8 et 16, l'abscisse du premier maximum a une valeur égale à 100 Å. Cependant, son amplitude décroît rapidement du cadran 0 au cadran 16. Il en résulte que pour ces trois cadrans la déformation autour du cristallite est importante. Par contre, pour des positions azimutales supérieures à 16 degrés, la répulsion diminue. Entre les cadrans 32 et 48, les déformations induites par les cristallites dans le substrat sont minimales car l'abscisse de ( $R_M$ ) est seulement de 68 Å. Entre les cadrans 16 et 32, la courbe de la figure 4.6b montre un profil abrupt ce qui veut dire que la position la plus probable du premier voisin passe rapidement de 100 à 68 Å.

Les déformations induites dans le substrat sont plus importantes pour les cadrans 0, 8 et 16. En se référant au tableau IV.1 les déformations sont aussi importantes pour les cadrans 96, 88 et 80. Par conséquent, il est probable que les directions [100] et [010] se trouvent dans l'un de ces groupes de cadrans. Pour en savoir plus sur les déformations mécaniques créées dans ces différentes directions, il est nécessaire de calculer les potentiels intercristallites. Ceux-ci sont calculés numériquement à partir des fonctions de distribution radiales.

### 4.3 Potentiels

D'après les équations de BGY (3.1.1), ces potentiels représentent l'interaction entre paire de cristallites (la paire 1-2 est considérée toute seule sans l'effet des autres cristallites). Toutes les courbes de potentiel commencent par une partie répulsive importante lorsque les deux cristallites sont très proches l'un de l'autre, suivie par une partie attractive due à un effet d'encombrement stérique créé par les autres cristallites. Les potentiels correspondant aux différentes fonctions de distribution radiales ont été calculés à l'aide de l'équation (3.1.1). Dans la figure 4.7, on retrouve les différents potentiels obtenus à partir des différentes fonctions de distribution radiales de la section précédente (figure 4.3) et qui sont respectivement  $g_0$ ,  $g_8$ ,  $g_{16}$ ,  $g_{24}$ ,  $g_{32}$ ,  $g_{40}$  et  $g_{48}$ .



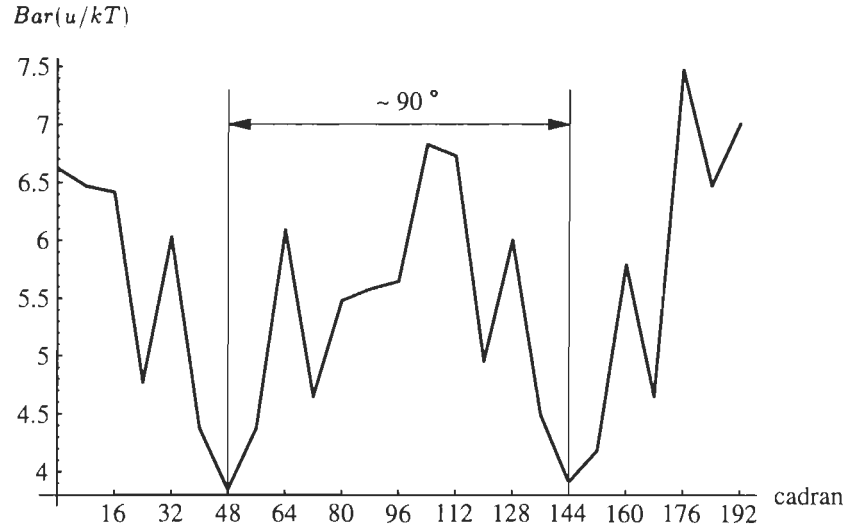


**Figure 4.7** Potentiels correspondant aux fonctions de distribution radiales de la figure 4.3.

Trois remarques importantes peuvent être dégagées des courbes de potentiel obtenues par l'analyse numérique.

La valeur du potentiel lorsque les cristallites de la paire 1-2 sont au contact ( $R = 50,1 \text{ Å}$ ) n'est rien d'autre que la barrière de potentiel ( $Bar$ ) que les cristallites doivent surmonter pour qu'il y ait acte de coalescence (figure 4.8). Sur cette courbe, nous avons représenté la valeur de la barrière de potentiel pour chacun des cadrans, de 0 jusqu'à 192 degrés, par pas de 8 degrés.

On remarque bien l'aspect périodique de cette courbe tous les 90 degrés, avec une erreur de  $\pm 4$  degrés qui est l'ouverture de nos cadrans. Ceci est une preuve de l'anisotropie qui met en évidence l'aspect périodique des interactions tous les 90 degrés reflétant ainsi la symétrie de la surface (100)*LiCl*. Cette barrière est à son maximum pour le cadran qu'on suppose (voir section 4.1) être les directions [100] ou [010].



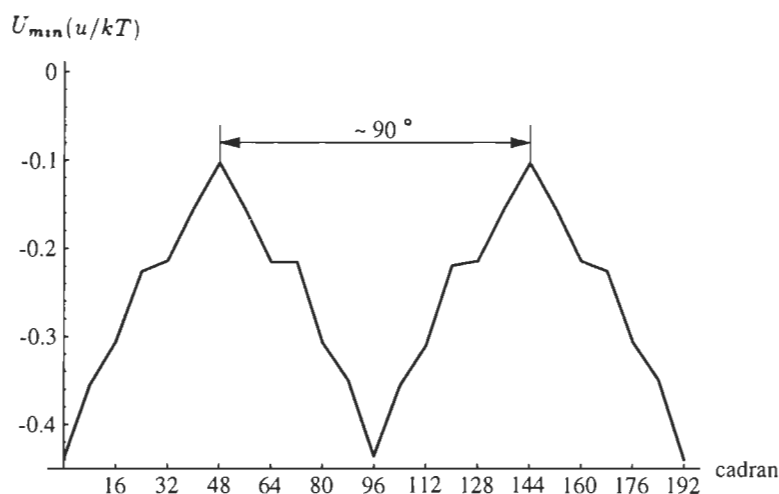
**Figure 4.8** Barrières de potentiel\* en  $u(R)/kT$  pour  $R = 50,1 \text{ \AA}$  correspondant aux différents cadrans.

La deuxième remarque concerne le minimum ( $U_{min}$ ) du puits de potentiel pour chacun des cadrans. La figure 4.9 représente tous les minima correspondant aux cadrans allant de 0 à 192 degrés par pas de 8 degrés. La présence de ces puits qui présentent une faible amplitude, surtout lorsque comparée à celle des barrières de potentiel, donne l'illusion de l'existence d'une faible force attractive entre les cristallites. Plus le puits de potentiel est profond, plus la chance que le premier voisin occupe cette position est grande. Le puits est à son plus profond pour la direction 0, sa profondeur diminue plus ou moins rapidement pour atteindre un minimum à environ 45 degrés. Elle augmente ensuite d'une manière symétrique jusqu'à environ 90 degrés. Il s'en suit un comportement périodique. Ici aussi, nous mettons en évidence la périodicité azimutale des interactions entre paire de cristallites.

Le troisième aspect remarquable est la position du minimum qui est représentée dans la figure 4.10. Cette courbe nous renseigne sur la position la plus probable du premier voisin. Celle-ci varie bien entendu selon la direction considérée.

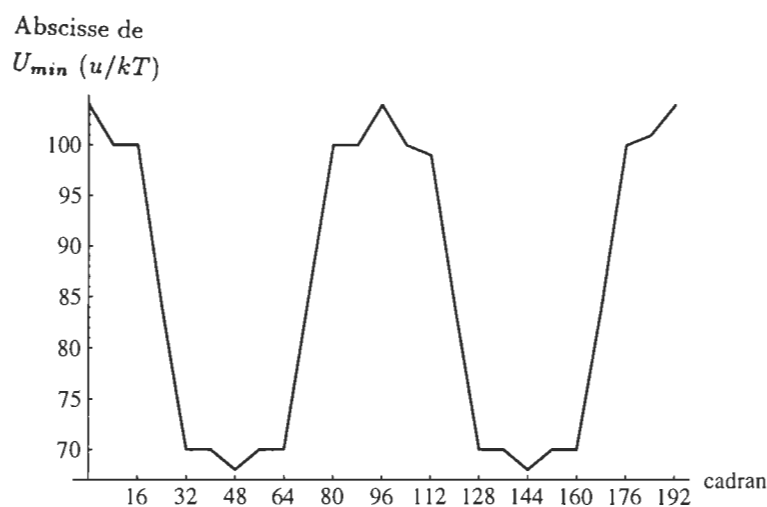
---

\* La valeur  $50,1 \text{ \AA}$  est interpolée à partir de la valeur expérimentale  $55 \text{ \AA}$ .



**Figure 4.9** Profondeur du minimum observé sur les courbes de potentiel en fonction du cadran considéré.

Dans le cadran 0 qu'on suppose représenter l'une ou l'autre des directions  $[100]$ ,  $[010]$  et selon lesquelles les ions du substrat sont au contact, la position la



**Figure 4.10** Position du minimum observé sur les courbes de potentiel en fonction du cadran considéré.

plus probable pour le premier voisin est de  $104 \text{ \AA}$ . Ceci provient vraisemblablement du fait que les forces élastiques exercées sur le substrat dans ces directions

s'étendent bien au-delà des frontières du cristallite. Par contre, dans la direction  $[110]$  située à 45 degrés de  $[100]$  ou de  $[010]$ , la position la plus probable du premier voisin chute à 68 Å. Sachant que le diamètre du cristallite est  $\bar{d} = 50$  Å, les périphéries des cristallites sont alors à 18 Å l'une de l'autre.

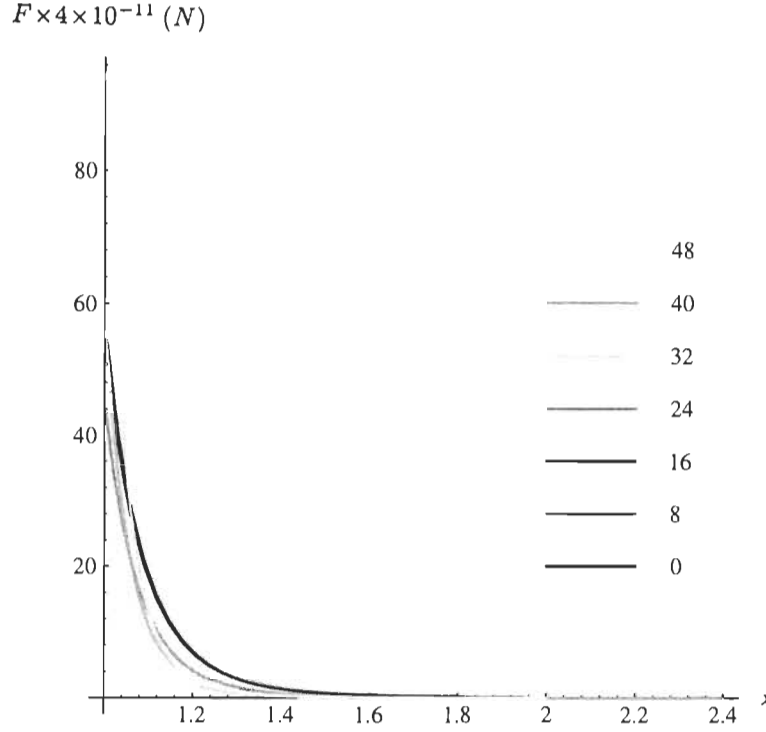
Ces trois remarques nous amènent à considérer le facteur  $\delta$  de réussite à l'acte de coalescence en tenant compte de l'anisotropie du plan de clivage  $(100)LiCl$  qui se reflète sur la forme du potentiel et sur la hauteur de la barrière de potentiel.

#### 4.4 Forces intercristallites et coefficient de réussite $\delta$ à l'acte de coalescence

Les forces intercristallites entre paires obtenues à partir du potentiel seront évaluées après normalisation en prenant :

$$F(x) = -\frac{du}{dx},$$

avec  $x = R/\bar{d}$ . N'ayant pas une formule analytique du potentiel mais un ensemble de points, une interpolation non linéaire de ceux-ci permet d'obtenir la force d'interaction entre cristallites  $F(x)$ . Le calcul de cette force nous permet de calculer le facteur de réussite à l'acte de coalescence  $\delta$  des cristallites dont il a été question dans l'introduction. La figure 4.11 représente les forces correspondant aux sept premiers cadrans, allant de 0 à 48 degrés. Ces forces dérivent donc des fonctions de distribution radiales de la figure 4.3. Elles prennent naissance à la suite du recouvrement des champs de déformation élastiques créées par les cristallites dans le substrat. Ce recouvrement génère une déformation du réseau cristallin du substrat, qui se traduit par la force répulsive  $F(x)$ .



**Figure 4.11** Forces intercrystallites correspondant aux potentiels de la figure 4.7 en fonction de  $x = R/\bar{d}$ .

Van der Merve (1965) a décrit analytiquement cette force d'interaction par l'approximation suivante pour un système unidimensionnel :

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

où  $\mu$ ,  $a$ ,  $P_o$ ,  $y$ ,  $x$ ,  $h$  et  $d$  sont respectivement le module de cisaillement du dépôt et du substrat, le paramètre du réseau cristallin du substrat, le misfit, le diamètre des cristallites formant le dépôt, la distance entre centres de gravité de la paire, le nombre de couches élastiques à la partie supérieure du substrat et le nombre de couches élastiques constituant le dépôt.

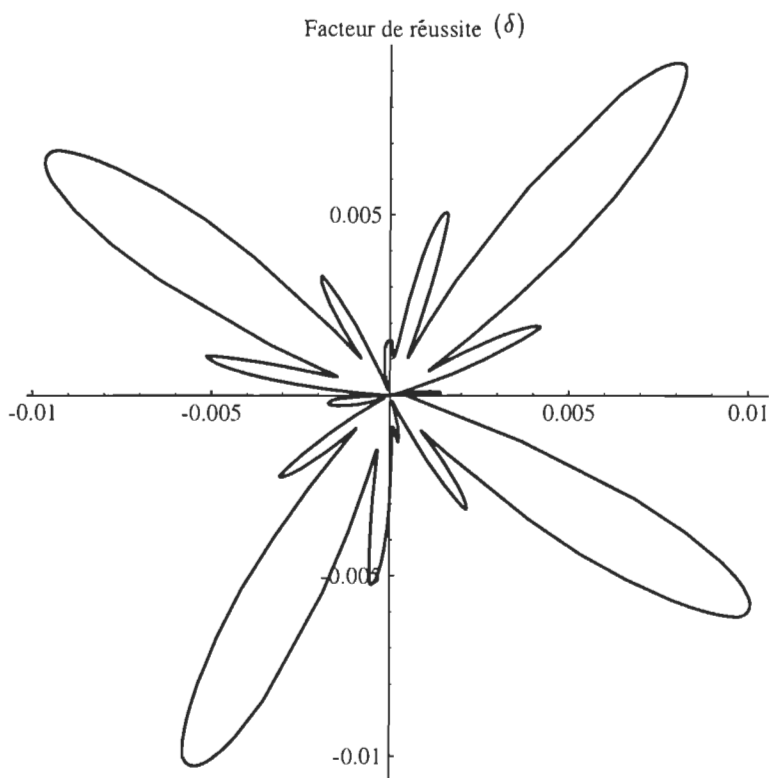
Les détails analytiques concernant ces forces dépassent le cadre du présent mémoire. Cependant, pour plus de détails sur ces forces on peut consulter les travaux de Stoop et Van der Merve (1973), de Zanghi, Gauch, Métois et Masson (1976) ainsi que ceux de Geguzin (1974). L'idée que ces forces soient d'origine électrostatique ou magnétostatique a été écartée à la suite des travaux de Zanghi (1976). L'examen des courbes de la figure 4.10 indique que les forces sont fortement répulsives à  $R = 50,1 \text{ \AA}$  lorsque les cristallites sont proches du contact. Leur intensité diminue à mesure que  $R$  augmente. Par contre, elles deviennent faibles et tendent à s'annuler pour de grandes valeurs de  $R$  (environ  $110 \text{ \AA}$ ). Le facteur de réussite  $\delta$  à l'acte de coalescence peut alors être calculé à partir de la force à l'aide de :

$$\delta = \exp(-\Delta G/R^*T), \quad (4.3.1)$$

où  $R^*$  est la constante des gaz parfaits et :

$$\Delta G = \int_1^\infty F(x)dx.$$

avec  $x = R/\bar{d}$ . Ce facteur a aussi été calculé à l'aide d'une autre méthode expérimentale qui fait intervenir le coefficient de diffusion des cristallites sur le substrat (Métois et al. 1974), et on a trouvé que seulement un choc sur un million aboutit à une coalescence (voir l'introduction). Par ailleurs, la théorie de BGY a permis de trouver un coefficient  $\delta$  égal à  $10^{-1}$  et ce en ne tenant pas compte de l'effet de l'anisotropie. Le travail de C. Robado (1996) a établi l'évidence de l'importance de l'anisotropie dans le calcul du coefficient  $\delta$ . Dans le présent travail, nous avons calculé le facteur  $\delta$  pour les 24 directions choisies, et ce à l'aide de l'équation (4.3.1) en tenant compte de l'anisotropie. La valeur moyenne trouvée est alors de l'ordre de  $10^{-3}$ . Comme les 24 directions ne couvrent que 192 degrés, on a complété les autres directions par symétrie afin de couvrir les 360 degrés (voir figure 4.12).



**Figure 4.12** Coefficient de réussite à l'acte de coalescence  $\delta$  en fonction de l'azimut.

La figure 4.12 met en évidence les “rosettes” ou (trèfle à quatre feuilles) qui ont été signalées par Matsokin (1993) suite aux travaux menés sur des particules dont le diamètre est de l'ordre du micron. Dans le présent travail, le diamètre moyen des cristallites est de l'ordre de  $50 \text{ \AA}$ , soit 4 ordres de grandeur plus petit que les amas étudiés par Matsokin.

## CONCLUSION

Une périodicité de 90 degrés a été constatée sur les potentiels, reflétant ainsi l'effet de l'anisotropie du réseau cristallin *LiCl*. Ceci confirme que les forces intercristallites sont dues à des déformations élastiques induites par les cristallites dans le substrat. L'énergie de cohésion entre les atomes d'*Au* étant supérieure à celle existante entre ces mêmes atomes et ceux du substrat, cela se traduit par une mobilité des cristallites et par l'apparition de champs de déformations anisotropes autour de ceux-ci. Le réseau cristallin résiste alors à cette déformation, ce qui se traduit par une force répulsive entre les cristallites lorsque ceux-ci sont proches. En effet, en calculant le facteur de réussite à l'acte de coalescence  $\delta$ , on constate que la courbe représentant le facteur  $\delta$  en fonction de l'angle d'approche des cristallites a la forme d'une "rosette" (figure 4.12). Ce résultat rejoint celui de Geguzin (1974) et Matsokin (1993), sauf que ceux-ci ont étudié le cas de *LiF* à des échelles de l'ordre du micron. La valeur de  $\delta$  corrigée obtenue dans notre étude est de  $10^{-3}$  comparativement à  $10^{-6}$  obtenue à partir de la théorie cinétique de la coalescence (Métois, 1974).

Une réduction de l'angle d'ouverture des cadrans aiderait à mieux distinguer la forme de la déformation induite par les cristallites dans le substrat. Récemment, des fonctions de distribution radiales ont été mesurées, par Zanghi et al., pour des cadrans dont l'ouverture est seulement de 1 degré, mais pour l'instant les résultats de l'analyse numérique ne sont pas encore disponibles.

Un aspect entropique n'a cependant pas encore été exploré. En effet, deux cristallites (111)*Au* mobiles sur le substrat doivent satisfaire à des orientations azimutales bien spécifiques afin que leur rencontre aboutisse à un acte de coalescence. Par conséquent, l'étude de l'orientation azimutale des cristallites en interaction pourrait aider à mieux comprendre les raisons de l'échec de la majorité des chocs intercristallites.



Puisque les fonctions de distribution radiales sont maintenant obtenues avec grande précision, il semble inutile de poursuivre dans cette voie. Pour clarifier le rôle exact de ces interactions lors de la coalescence dynamique, il est opportun de poursuivre ce type de recherche en étudiant le comportement de différents couples dépôt-substrat.

## APPENDICE A

### RÉSOLUTION DE L'ÉQUATION DE LAPLACE À L'AIDE DE LA FONCTION DE GREEN À DEUX DIMENSIONS

Afin de résoudre l'équation de Laplace (1.3.4), on doit employer le théorème suivant :

#### Théorème

Considérons l'équation de Laplace de la forme :

$$(\Delta + c^2)\psi(\vec{r}) = \phi(\vec{r})\psi(\vec{r}), \quad (A.1)$$

où  $c$  est une constante et  $\psi$  et  $\phi$  sont deux fonctions quelconques. Supposons que l'on connaisse une fonction  $G(\vec{r})$  telle que :

$$(\Delta + c^2)G(\vec{r}) = \delta(\vec{r}). \quad (A.2)$$

$G(\vec{r})$  est la fonction de Green relativement à l'opérateur  $\Delta + c^2$  et  $\delta$  est la fonction  $\delta$  de Dirac. Alors, toute fonction  $\psi(\vec{r})$  qui satisfait à la relation :

$$\psi(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r}) + \int G(\vec{r} - \vec{r}')\phi(\vec{r}')\psi(\vec{r}')d\vec{r}', \quad (A.3)$$

où  $\psi_0(\vec{r})$  est la solution de l'équation homogène :

$$(\Delta + c^2)\psi_0(\vec{r}) = 0, \quad (A.4)$$

vérifie l'équation (A.1).

Appliquons maintenant ce théorème à l'équation (1.3.4) soit :

$$\begin{aligned}\Delta_1[\ln g_{12} + \tilde{u}_{12}] &= -\rho \int_S [g_{23} - 1] \nabla_1 \{g_{13} \nabla_1 \tilde{u}_{13}\} d\vec{r}_3 \\ &\equiv H_{12}\end{aligned}\tag{A.5}$$

Par analogie avec (A.1) on prendra :

$$\begin{aligned}c &= 0, \\ \psi(\vec{r}) &\equiv \ln g_{12} + \tilde{u}_{12}, \\ \phi(\vec{r})\psi(\vec{r}) &\equiv H_{12}, \\ \psi_\circ(\vec{r}) &\equiv (\ln g_{12} + \tilde{u}_{12})_\circ.\end{aligned}\tag{A.6}$$

Il faut maintenant trouver la valeur de  $\psi_\circ(\vec{r})$ . Pour cela, il faut considérer les conditions aux limites de notre problème spécifique. Pour résoudre l'équation de BGY (1.3.30) on utilise une méthode itérative dans laquelle on prend comme potentiel de départ  $(u_{12})_\circ = -kT \ln g_{12}$ , négligeant ainsi l'effet de la troisième particule sur la paire 1-2 pour ce premier potentiel. D'où:

$$\psi_\circ(\vec{r}) = (\ln g_{12} + \tilde{u}_{12})_\circ = 0.\tag{A.7}$$

Ensuite, il faut déterminer la fonction  $G(\vec{r} - \vec{r}')$ . Posons  $\vec{r} = \vec{r}_1$  et  $\vec{r}' = \vec{r}_4$  et adoptons la notation :

$$G(\vec{r} - \vec{r}') = G(\vec{r}_{14}) = G_{14}.$$

On peut alors écrire :

$$\phi(\vec{r}')\psi(\vec{r}') \equiv H_{14}.\tag{A.8}$$

D'après (A.3) on a :

$$\ln g_{12} + \tilde{u}_{12} = \int_S G_{14} H_{14} d\vec{r}_4. \quad (A.9)$$

La fonction de Green  $G_{14}$  la plus adéquate relativement à l'opérateur  $\Delta + c^2$  est selon Kappus (1978) :

$$G_{14} = (2\pi)^{-1} \ln(|r_{14}|).$$

D'après (1.3.4) on a:

$$H_{14} \equiv -\rho \int_S [g_{23} - 1] \nabla_4 \{g_{43} \nabla_4 \tilde{u}_{43}\} d\vec{r}_3 = \phi(\vec{r}') \psi(\vec{r}'). \quad (A.10)$$

Alors (A.9) devient :

$$\ln g_{12} + \tilde{u}_{12} = (2\pi)^{-1} \rho \int_S [g_{23} - 1] d\vec{r}_3 \int_S \nabla_4 \{g_{43} \nabla_4 \tilde{u}_{43}\} \ln(r_{14}) d\vec{r}_4. \quad (A.11)$$

## APPENDICE B

### SOLUTION DE L'INTÉGRALE I

L'intégrale à résoudre est :

$$I = \int_0^{2\pi} \frac{l(l - s \cos \alpha)}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} d\alpha . \quad (B.1)$$

(B.1) peut s'écrire aussi :

$$I = \int_0^\pi \frac{l(l - s \cos \alpha)}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} d\alpha + \int_\pi^{2\pi} \frac{l(l - s \cos \alpha)}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} d\alpha . \quad (B.2)$$

Effectuons ensuite le changement de variable  $\alpha' = \alpha - \pi$ . Nous obtenons alors :

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\pi \frac{l(l - s \cos \alpha)}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} d\alpha + \int_0^\pi \frac{l(l + s \cos \alpha)}{(l^2 + s^2 + 2ls \cos \alpha)} d\alpha \\ &= \frac{l}{2s} \left[ \int_0^\pi \frac{d\alpha}{\frac{l^2+s^2}{2ls} - \cos \alpha} + \int_0^\pi \frac{d\alpha}{\frac{l^2+s^2}{2ls} + \cos \alpha} \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} \left[ \int_0^\pi \frac{\cos \alpha d\alpha}{\frac{l^2+s^2}{2ls} - \cos \alpha} - \int_0^\pi \frac{\cos \alpha d\alpha}{\frac{l^2+s^2}{2ls} + \cos \alpha} \right] . \end{aligned} \quad (B.3)$$

Posons maintenant :

$$\begin{aligned} \frac{l^2 + s^2}{2ls} &= A , \\ \text{et} \quad t &= \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right). \end{aligned}$$

Après avoir fait les simplifications qui s'imposent, on obtient :

$$\begin{aligned}
I = & \frac{l}{s} \int_0^\infty \frac{dt}{(A-1) + (A+1)t^2} + \frac{l}{s} \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2} + \\
& + \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)[(A+1) + (A-1)t^2]} - \int_0^\infty \frac{t^2 dt}{(1+t^2)[(A+1) + (A-1)t^2]} \\
& - \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)[(A-1) + (A+1)t^2]} + \int_0^\infty \frac{t^2 dt}{(1+t^2)[(A-1) + (A+1)t^2]} .
\end{aligned} \tag{B.4}$$

En utilisant la méthode des fractions partielles, cette expression se transforme en :

$$\begin{aligned}
I = & \frac{l}{s} \left[ \underbrace{\int_0^\infty \frac{dt}{(A-1) + (A+1)t^2}}_{I_1} + \underbrace{\int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2}}_{I_2} \right] \\
& - A \left[ \underbrace{\int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2}}_{I_3} + \underbrace{\int_0^\infty \frac{dt}{(A-1) + (A+1)t^2}}_{I_4} \right] \\
& + 2 \underbrace{\int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)}}_{I_5} .
\end{aligned} \tag{B.5}$$

Toutes ces intégrales sont de la forme :

$$\int \frac{dt}{a^2 + t^2} = \frac{1}{a} \tan^{-1}(t/a) , \tag{B.6}$$

et on a :

$$\begin{aligned}
 I_1 &= I_2 = I_3 = I_4 = \frac{\pi}{2}(A^2 - 1)^{-1/2} , \\
 I_5 &= \frac{\pi}{2} .
 \end{aligned}
 \tag{B.7}$$

Injectant les résultats de (B.7) dans (B.5) on a :

$$\begin{aligned}
 I &= \pi(A^2 - 1)^{-1/2} \left[ \frac{l}{s} - A \right] + \pi , \\
 &= \pi \left[ \frac{l^4 + s^4}{(2ls)^2} - \frac{1}{2} \right]^{(-\frac{1}{2})} \left[ \frac{l^2 - s^2}{2ls} \right] + \pi , \\
 &= 2\pi \left[ \frac{l - s}{2|l - s|} + \frac{1}{2} \right] , \\
 &= 2\pi \Theta(l - s) ,
 \end{aligned}
 \tag{B.8}$$

où  $\Theta$  est la fonction échelon définie par :

$$\Theta(l - s) = \begin{cases} 1 & \text{si } l > s , \\ 0 & \text{si } l < s . \end{cases}
 \tag{B.9}$$

## APPENDICE C

### PROGRAMMES

L'évaluation numérique de  $K_{BGY}$  pour la fonction  $g_0$

---

```
<<g0;
$RecursionLimit=50
AppendTo[$Echo,"stdout"];
K=Table[{R,
  Print[R];
  Table[{s,
    bi=Abs[R-s];
    b1=If[bi<50,50,bi];
    NIntegrate[res,{r,b1,R+s},WorkingPrecision->10,
      AccuracyGoal->1,PrecisionGoal->4]},
    {s,50,300,5}}],
  {R,51,250,1}];
Save["K0",K];
Quit
```

---

La commande "<<g0" active le fichier "g0" contenant la liste des valeurs expérimentales de  $g_0$ , son interpolation "ig0" ainsi que "res", l'intégrant de l'équation (3.1.1c). La valeur algébrique de "res" est donnée par l'expression suivante :

$$\text{res} = r \text{ (ig0-1) } \left( \text{ArcSin}[(R^2 - (s^2 + r^2))/(2rs)] - \text{ArcSin}[(R^2(s^2 + r^2) - (s^2 - r^2)^2)/(2rsR^2)] \right);$$

avec

$$\text{ig0} = \text{Interpolation}[\text{d}, \text{InterpolationOrder} \rightarrow 7][r];$$

où "d" représente la liste des données de la fonction de distribution radiale  $g_0$ .  
( voir Tableau. III.1).



Valeurs de  $K \rightarrow (R = 51 \text{ \AA})$

| $R \text{ (\AA)}$ | $s \text{ (\AA)}$ | $K$                    |
|-------------------|-------------------|------------------------|
| 51                | 50                | 1614.592964023897      |
|                   | 55                | 1543.343750007021      |
|                   | 60                | 1325.615646318678      |
|                   | 65                | 1024.714710280933      |
|                   | 70                | 696.0937109563835      |
|                   | 75                | 371.1500501826549      |
|                   | 80                | 76.14648388037512      |
|                   | 85                | -175.1824086178928     |
|                   | 90                | -387.8055372333142     |
|                   | 95                | -568.7518611302314     |
|                   | 100               | -735.6119539606249     |
|                   | 105               | -928.497456147797      |
|                   | 110               | -1042.753300764871     |
|                   | 115               | -1098.80005474048      |
|                   | 120               | -1126.548231039947     |
|                   | 125               | -1128.901606644947     |
|                   | 130               | -1099.978993835523     |
|                   | 135               | -1030.401008357015     |
|                   | 140               | -908.977035960745      |
|                   | 145               | -756.1795298478387     |
|                   | 150               | -605.0071594254517     |
|                   | 155               | -482.078078122838      |
|                   | 160               | -422.7908796653205     |
|                   | 165               | -442.7456095390185     |
|                   | 170               | -507.8956581846433     |
|                   | 175               | -575.4098161422775     |
|                   | 180               | -623.8066084385383     |
|                   | 185               | -636.0079200198122     |
|                   | 190               | -607.6207229822511     |
|                   | 195               | -539.0360038473951     |
|                   | 200               | -422.3338257397965     |
|                   | 205               | -260.8297617501357     |
|                   | 210               | -70.27584238237014     |
|                   | 215               | 123.7275902251823      |
|                   | 220               | 284.4396942002743      |
|                   | 225               | 378.1976279898425      |
|                   | 230               | 395.6132600631258      |
|                   | 235               | 342.2338138759184      |
|                   | 240               | 247.7725309729558      |
|                   | 245               | 158.8896636414956      |
|                   | 250               | 91.5696202536142       |
|                   | 255               | 43.05706700643766      |
|                   | 260               | 15.05330039485312      |
|                   | 265               | 2.882632526672073      |
|                   | 270               | -0.2350279498206086    |
|                   | 275               | 0.06434824211112323    |
|                   | 280               | -0.00984579716834629   |
|                   | 285               | -0.0003142258907027787 |
|                   | 290               | 0.                     |
|                   | 295               | 0.                     |
|                   | 300               | 0.                     |

...

Voici comment trouver le potentiel initial à l'aide du potentiel de départ "pot"

---

```
<<K0;
<<g0;
$RecursionLimit=50
AppendTo[$Echo,"stdout"];
pe=pot;
Do[k=K[[x]];z[x+50]=k[[2]],{x,1,200,1}];
derive=D[pe,r];
pol=Table[{R,
  Clear[r];
  Print[R];
  k1=z[R];
  y=Interpolation[k1][r];
  i=d y ig0;
  i1=NIntegrate[i,{r,51,300},MinRecursion->3,
    MaxRecursion->20];
  r=R;
  x=-Log[ig0] + 7 10-5 i1},
  {R,51,250,1}];
Save["potsg0", pol];
Quit
```

---

\* pot= (8.214147884 10<sup>9</sup>)/r<sup>8</sup> + (2.124835443 10<sup>11</sup>)/r<sup>7</sup> + (3.457974155 10<sup>12</sup>)/r<sup>6</sup> - (1.587409230 10<sup>11</sup>)/r<sup>5</sup> + (2.596013619 10<sup>9</sup>)/r<sup>4</sup> - (1.724422916 10<sup>7</sup>)/r<sup>3</sup> + 36889.69706/r<sup>2</sup>.

Potentiel initial  $\rightarrow$  pol

| $R$ (Å) | pol ( $u/kT$ ) | $R$ (Å) | pol ( $u/kT$ ) |
|---------|----------------|---------|----------------|
| 51      | 3.9669         | 102     | -0.4189        |
| 52      | 3.0760         | 103     | -0.4248        |
| 53      | 2.5529         | 104     | -0.4266        |
| 54      | 2.1939         | 105     | -0.4236        |
| 55      | 1.9286         | 106     | -0.4138        |
| 56      | 1.7233         | 107     | -0.3988        |
| 57      | 1.5586         | 108     | -0.3786        |
| 58      | 1.4225         | 109     | -0.3538        |
| 59      | 1.3068         | 110     | -0.3247        |
| 60      | 1.2057         | 111     | -0.2924        |
| 61      | 1.1154         | 112     | -0.2574        |
| 62      | 1.0330         | 113     | -0.2203        |
| 63      | 0.9565         | 114     | -0.1821        |
| 64      | 0.8845         | 115     | -0.1436        |
| 65      | 0.8162         | 116     | -0.1057        |
| 66      | 0.7512         | 117     | -0.0690        |
| 67      | 0.6892         | 118     | -0.0338        |
| 68      | 0.6300         | 119     | -0.0004        |
| 69      | 0.5738         | 120     | 0.0309         |
| 70      | 0.5204         | 121     | 0.0598         |
| 71      | 0.4703         | 122     | 0.0872         |
| 72      | 0.4227         | 123     | 0.1136         |
| 73      | 0.3775         | 124     | 0.1396         |
| 74      | 0.3343         | 125     | 0.1656         |
| 75      | 0.2929         | 126     | 0.1939         |
| 76      | 0.2532         | 127     | 0.2217         |
| 77      | 0.2149         | 128     | 0.2480         |
| 78      | 0.1781         | 129     | 0.2714         |
| 79      | 0.1425         | 130     | 0.2908         |
| 80      | 0.1081         | 131     | 0.3024         |
| 81      | 0.0746         | 132     | 0.3090         |
| 82      | 0.0423         | 133     | 0.3112         |
| 83      | 0.0113         | 134     | 0.3098         |
| 84      | -0.0184        | 135     | 0.3057         |
| 85      | -0.0470        | 136     | 0.3016         |
| 86      | -0.0737        | 137     | 0.2957         |
| 87      | -0.0999        | 138     | 0.2882         |
| 88      | -0.1262        | 139     | 0.2788         |
| 89      | -0.1530        | 140     | 0.2675         |
| 90      | -0.1803        | 141     | 0.2533         |
| 91      | -0.2097        | 142     | 0.2373         |
| 92      | -0.2390        | 143     | 0.2199         |
| 93      | -0.2674        | 144     | 0.2013         |
| 94      | -0.2941        | 145     | 0.1818         |
| 95      | -0.3186        | 146     | 0.1622         |
| 96      | -0.3389        | 147     | 0.1421         |
| 97      | -0.3567        | 148     | 0.1217         |
| 98      | -0.3723        | 149     | 0.1010         |
| 99      | -0.3860        | 150     | 0.0801         |
| 100     | -0.3979        | 151     | 0.0590         |
| 101     | -0.4097        | ...     | ...            |

Itérations successives\*

---

```

<<K0;
<<g0;
AppendTo[$Echo,"stdout"];
Do[k=K[[x]];ka[x+50]=k[[2]],{x,1,200,1}];
Clear[r];
pe=pol;
ip=Interpolation[pe][r];
der=D[ip,r];
ps=Table[{R,
  Clear[r];
  Print[R];
  k1=ka[R];
  u=Interpolation[k1][r];
  i=der u ig0;
  i1=NIntegrate[i,{r,51,250},WorkingPrecision->10,
    AccuracyGoal->1,PrecisionGoal->4];
  r=R;
  x=-Log[ig0] + 7 10-5 i1},
  {R,51,250,1}];
Clear[r];
po2=ps;
Save["potsg0",po2];
n=pol;
n1=po2;
sdp=0;
Do[y=n[[x]];z=y[[2]];y1=n1[[x]];z1=y1[[2]];dif=Abs[z-z1];sdp=sdp+dif,
{x,1,200,1}];
Save["potsg0",sdp]
If[sdp< 10-3,Quit[]];
Clear[r];
pe=po2;
ip=Interpolation[pe][r];

```

---

\* Cet exemple est donné pour  $\epsilon < 10^{-3}$

```

der=D[ip,r];
ps=Table[{R,
  Clear[r];
  Print[R];
  k1=ka[R];
  u=Interpolation[k1][r];
  i=der u ig0;
  i1=NIntegrate[i,{r,51,250},WorkingPrecision->10,
    AccuracyGoal->1,PrecisionGoal->4];
  r=R;
  x=-Log[ig0] + 7 10-5 i1},
  {R,51,250,1}];
Clear[r];
po3=ps;
Save["potsg0",po3];
n=po2;
n1=po3;
sdp=0;
Do[y=n[[x]];z=y[[2]];y1=n1[[x]];z1=y1[[2]];dif=Abs[z-z1];sdp=sdp+dif,
{x,1,200,1}];
Save["potsg0",sdp]
If[sdp< 10-3,Quit[]];
pe=po3;
ip=Interpolation[pe][r];
der=D[ip,r];
ps=Table[{R,
  Clear[r];
  Print[R];
  k1=ka[R];
  u=Interpolation[k1][r];
  i=der u ig0;
  i1=NIntegrate[i,{r,51,250},WorkingPrecision->10,
    AccuracyGoal->1,PrecisionGoal->4];
  r=R;
  x=-Log[ig0] + 7 10-5 i1},

```

```

      {R,51,250,1}];
Clear[r];
po4=ps;
Save["potsg0",po4];
n=po3;
n1=po4;
sdp=0;
Do[y=n[[x]];z=y[[2]];y1=n1[[x]];z1=y1[[2]];dif=Abs[z-z1];sdp=sdp+dif,
{x,1,200,1}];
Save["potsg0",sdp];
If[sdp< 10-3,Quit[]];
pe=po4;
ip=Interpolation[pe][r];
der=D[ip,r];
ps=Table[{R,
  Clear[r];
  Print[R];
  k1=ka[R];
  u=Interpolation[k1][r];
  i=der u ig0;
  i1=NIntegrate[i,{r,51,250},WorkingPrecision->10,
    AccuracyGoal->1,PrecisionGoal->4];
  r=R;
  x=-Log[ig0] + 7 10-5 i1},
  {R,51,250,1}];
Clear[r];
po5=ps;
Save["potsg0",po5];
n=po4;
n1=po5;
sdp=0;
Do[y=n[[x]];z=y[[2]];y1=n1[[x]];z1=y1[[2]];dif=Abs[z-z1];sdp=sdp+dif,
{x,1,200,1}];
Save["potsg0",sdp];
If[sdp< 10-3,Quit[]];

```

Deuxième itération→po2

| $R$ (Å) | po2 ( $u/kT$ ) | $R$ (Å) | po2 ( $u/kT$ ) |
|---------|----------------|---------|----------------|
| 51      | 3.9164         | 102     | -0.4349        |
| 52      | 3.0270         | 103     | -0.4405        |
| 53      | 2.5053         | 104     | -0.4419        |
| 54      | 2.1478         | 105     | -0.4386        |
| 55      | 1.8840         | 106     | -0.4286        |
| 56      | 1.6800         | 107     | -0.4132        |
| 57      | 1.5166         | 108     | -0.3928        |
| 58      | 1.3817         | 109     | -0.3677        |
| 59      | 1.2672         | 110     | -0.3383        |
| 60      | 1.1674         | 111     | -0.3057        |
| 61      | 1.0782         | 112     | -0.2702        |
| 62      | 0.9967         | 113     | -0.2328        |
| 63      | 0.9211         | 114     | -0.1941        |
| 64      | 0.8500         | 115     | -0.1550        |
| 65      | 0.7826         | 116     | -0.1166        |
| 66      | 0.7184         | 117     | -0.0792        |
| 67      | 0.6570         | 118     | -0.0433        |
| 68      | 0.5985         | 119     | -0.0093        |
| 69      | 0.5429         | 120     | 0.0228         |
| 70      | 0.4901         | 121     | 0.0525         |
| 71      | 0.4405         | 122     | 0.0807         |
| 72      | 0.3934         | 123     | 0.1080         |
| 73      | 0.3486         | 124     | 0.1349         |
| 74      | 0.3060         | 125     | 0.1618         |
| 75      | 0.2651         | 126     | 0.1911         |
| 76      | 0.2258         | 127     | 0.2199         |
| 77      | 0.1880         | 128     | 0.2470         |
| 78      | 0.1516         | 129     | 0.2714         |
| 79      | 0.1165         | 130     | 0.2917         |
| 80      | 0.0826         | 131     | 0.3043         |
| 81      | 0.0495         | 132     | 0.3119         |
| 82      | 0.0176         | 133     | 0.3150         |
| 83      | -0.0129        | 134     | 0.3144         |
| 84      | -0.0422        | 135     | 0.3112         |
| 85      | -0.0704        | 136     | 0.3079         |
| 86      | -0.0967        | 137     | 0.3028         |
| 87      | -0.1225        | 138     | 0.2960         |
| 88      | -0.1483        | 139     | 0.2873         |
| 89      | -0.1746        | 140     | 0.2766         |
| 90      | -0.2015        | 141     | 0.2630         |
| 91      | -0.2305        | 142     | 0.2476         |
| 92      | -0.2592        | 143     | 0.2306         |
| 93      | -0.2872        | 144     | 0.2124         |
| 94      | -0.3135        | 145     | 0.1933         |
| 95      | -0.3376        | 146     | 0.1740         |
| 96      | -0.3574        | 147     | 0.1542         |
| 97      | -0.3748        | 148     | 0.1339         |
| 98      | -0.3900        | 149     | 0.1133         |
| 99      | -0.4033        | 150     | 0.0924         |
| 100     | -0.4148        | 151     | 0.0711         |
| 101     | -0.4261        | ...     | ...            |

sdp =3.5858

Troisième itération  $\rightarrow$ po3

| $R$ (Å) | po3 ( $u/kT$ ) | $R$ (Å) | po3 ( $u/kT$ ) |
|---------|----------------|---------|----------------|
| 51      | 3.9155         | 102     | -0.4320        |
| 52      | 3.0259         | 103     | -0.4377        |
| 53      | 2.5040         | 104     | -0.4393        |
| 54      | 2.1463         | 105     | -0.4361        |
| 55      | 1.8824         | 106     | -0.4262        |
| 56      | 1.6783         | 107     | -0.4111        |
| 57      | 1.5148         | 108     | -0.3908        |
| 58      | 1.3799         | 109     | -0.3659        |
| 59      | 1.2653         | 110     | -0.3367        |
| 60      | 1.1655         | 111     | -0.3043        |
| 61      | 1.0763         | 112     | -0.2690        |
| 62      | 0.9949         | 113     | -0.2318        |
| 63      | 0.9193         | 114     | -0.1933        |
| 64      | 0.8483         | 115     | -0.1545        |
| 65      | 0.7810         | 116     | -0.1162        |
| 66      | 0.7169         | 117     | -0.0791        |
| 67      | 0.6557         | 118     | -0.0434        |
| 68      | 0.5973         | 119     | -0.0095        |
| 69      | 0.5419         | 120     | 0.0223         |
| 70      | 0.4892         | 121     | 0.0519         |
| 71      | 0.4399         | 122     | 0.0799         |
| 72      | 0.3930         | 123     | 0.1071         |
| 73      | 0.3485         | 124     | 0.1338         |
| 74      | 0.3060         | 125     | 0.1606         |
| 75      | 0.2654         | 126     | 0.1897         |
| 76      | 0.2263         | 127     | 0.2184         |
| 77      | 0.1888         | 128     | 0.2455         |
| 78      | 0.1526         | 129     | 0.2697         |
| 79      | 0.1177         | 130     | 0.2899         |
| 80      | 0.0840         | 131     | 0.3025         |
| 81      | 0.0511         | 132     | 0.3100         |
| 82      | 0.0195         | 133     | 0.3130         |
| 83      | -0.0108        | 134     | 0.3124         |
| 84      | -0.0400        | 135     | 0.3092         |
| 85      | -0.0680        | 136     | 0.3058         |
| 86      | -0.0940        | 137     | 0.3008         |
| 87      | -0.1197        | 138     | 0.2939         |
| 88      | -0.1454        | 139     | 0.2852         |
| 89      | -0.1716        | 140     | 0.2746         |
| 90      | -0.1984        | 141     | 0.2610         |
| 91      | -0.2272        | 142     | 0.2456         |
| 92      | -0.2560        | 143     | 0.2287         |
| 93      | -0.2839        | 144     | 0.2106         |
| 94      | -0.3102        | 145     | 0.1915         |
| 95      | -0.3342        | 146     | 0.1723         |
| 96      | -0.3541        | 147     | 0.1525         |
| 97      | -0.3715        | 148     | 0.1322         |
| 98      | -0.3867        | 149     | 0.1117         |
| 99      | -0.4000        | 150     | 0.0909         |
| 100     | -0.4116        | 151     | 0.0697         |
| 101     | -0.4231        | ...     | ...            |

sdp = 0.2435



Quatrième itération  $\rightarrow$  po4

| $R$ (Å) | po4 ( $u/kT$ ) | $R$ (Å) | po4 ( $u/kT$ ) |
|---------|----------------|---------|----------------|
| 51      | 3.9159         | 102     | -0.4319        |
| 52      | 3.0263         | 103     | -0.4376        |
| 53      | 2.5044         | 104     | -0.4392        |
| 54      | 2.1467         | 105     | -0.4360        |
| 55      | 1.8828         | 106     | -0.4262        |
| 56      | 1.6787         | 107     | -0.4110        |
| 57      | 1.5152         | 108     | -0.3908        |
| 58      | 1.3802         | 109     | -0.3658        |
| 59      | 1.2657         | 110     | -0.3367        |
| 60      | 1.1658         | 111     | -0.3042        |
| 61      | 1.0766         | 112     | -0.2690        |
| 62      | 0.9952         | 113     | -0.2318        |
| 63      | 0.9196         | 114     | -0.1933        |
| 64      | 0.8486         | 115     | -0.1544        |
| 65      | 0.7813         | 116     | -0.1162        |
| 66      | 0.7172         | 117     | -0.0790        |
| 67      | 0.6560         | 118     | -0.0434        |
| 68      | 0.5976         | 119     | -0.0096        |
| 69      | 0.5422         | 120     | 0.0223         |
| 70      | 0.4895         | 121     | 0.0518         |
| 71      | 0.4402         | 122     | 0.0799         |
| 72      | 0.3933         | 123     | 0.1070         |
| 73      | 0.3487         | 124     | 0.1338         |
| 74      | 0.3063         | 125     | 0.1605         |
| 75      | 0.2657         | 126     | 0.1897         |
| 76      | 0.2266         | 127     | 0.2183         |
| 77      | 0.1890         | 128     | 0.2454         |
| 78      | 0.1529         | 129     | 0.2696         |
| 79      | 0.1179         | 130     | 0.2898         |
| 80      | 0.0843         | 131     | 0.3023         |
| 81      | 0.0514         | 132     | 0.3099         |
| 82      | 0.0197         | 133     | 0.3129         |
| 83      | -0.0106        | 134     | 0.3123         |
| 84      | -0.0398        | 135     | 0.3091         |
| 85      | -0.0678        | 136     | 0.3057         |
| 86      | -0.0938        | 137     | 0.3006         |
| 87      | -0.1195        | 138     | 0.2938         |
| 88      | -0.1452        | 139     | 0.2851         |
| 89      | -0.1714        | 140     | 0.2744         |
| 90      | -0.1982        | 141     | 0.2609         |
| 91      | -0.2271        | 142     | 0.2455         |
| 92      | -0.2558        | 143     | 0.2286         |
| 93      | -0.2837        | 144     | 0.2104         |
| 94      | -0.3100        | 145     | 0.1914         |
| 95      | -0.3341        | 146     | 0.1721         |
| 96      | -0.3539        | 147     | 0.1523         |
| 97      | -0.3713        | 148     | 0.1321         |
| 98      | -0.3866        | 149     | 0.1116         |
| 99      | -0.3999        | 150     | 0.0907         |
| 100     | -0.4115        | 151     | 0.0695         |
| 101     | -0.4230        | ...     | ...            |

sdp = 0.0017

Cinquième itération  $\rightarrow$ po5

| $R$ (Å) | po5 ( $u/kT$ ) | $R$ (Å) | po5 ( $u/kT$ ) |
|---------|----------------|---------|----------------|
| 51      | 3.9159         | 102     | -0.4319        |
| 52      | 3.0264         | 103     | -0.4376        |
| 53      | 2.5044         | 104     | -0.4392        |
| 54      | 2.1468         | 105     | -0.4360        |
| 55      | 1.8828         | 106     | -0.4262        |
| 56      | 1.6787         | 107     | -0.4110        |
| 57      | 1.5152         | 108     | -0.3908        |
| 58      | 1.3802         | 109     | -0.3658        |
| 59      | 1.2657         | 110     | -0.3367        |
| 60      | 1.1659         | 111     | -0.3042        |
| 61      | 1.0766         | 112     | -0.2690        |
| 62      | 0.9952         | 113     | -0.2318        |
| 63      | 0.9196         | 114     | -0.1933        |
| 64      | 0.8486         | 115     | -0.1544        |
| 65      | 0.7813         | 116     | -0.1162        |
| 66      | 0.7172         | 117     | -0.0790        |
| 67      | 0.6560         | 118     | -0.0434        |
| 68      | 0.5976         | 119     | -0.0095        |
| 69      | 0.5422         | 120     | 0.0223         |
| 70      | 0.4895         | 121     | 0.0519         |
| 71      | 0.4402         | 122     | 0.0799         |
| 72      | 0.3933         | 123     | 0.1070         |
| 73      | 0.3487         | 124     | 0.1338         |
| 74      | 0.3063         | 125     | 0.1606         |
| 75      | 0.2657         | 126     | 0.1897         |
| 76      | 0.2266         | 127     | 0.2183         |
| 77      | 0.1890         | 128     | 0.2454         |
| 78      | 0.1528         | 129     | 0.2697         |
| 79      | 0.1179         | 130     | 0.2899         |
| 80      | 0.0843         | 131     | 0.3024         |
| 81      | 0.0514         | 132     | 0.3099         |
| 82      | 0.0197         | 133     | 0.3129         |
| 83      | -0.0106        | 134     | 0.3123         |
| 84      | -0.0398        | 135     | 0.3091         |
| 85      | -0.0678        | 136     | 0.3057         |
| 86      | -0.0939        | 137     | 0.3007         |
| 87      | -0.1195        | 138     | 0.2938         |
| 88      | -0.1452        | 139     | 0.2851         |
| 89      | -0.1714        | 140     | 0.2745         |
| 90      | -0.1982        | 141     | 0.2609         |
| 91      | -0.2271        | 142     | 0.2455         |
| 92      | -0.2558        | 143     | 0.2286         |
| 93      | -0.2837        | 144     | 0.2105         |
| 94      | -0.3100        | 145     | 0.1914         |
| 95      | -0.3341        | 146     | 0.1721         |
| 96      | -0.3539        | 147     | 0.1524         |
| 97      | -0.3713        | 148     | 0.1321         |
| 98      | -0.3866        | 149     | 0.1116         |
| 99      | -0.3999        | 150     | 0.0907         |
| 100     | -0.4115        | 151     | 0.0696         |
| 101     | -0.4230        | ...     | ...            |

sdp = 0.0024

Potentiel final→po6

| $R$ (Å) | po6 ( $u/kT$ ) | $R$ (Å) | po6 ( $u/kT$ ) |
|---------|----------------|---------|----------------|
| 51      | 3.9159         | 102     | -0.4319        |
| 52      | 3.0263         | 103     | -0.4376        |
| 53      | 2.5044         | 104     | -0.4392        |
| 54      | 2.1468         | 105     | -0.4360        |
| 55      | 1.8828         | 106     | -0.4262        |
| 56      | 1.6787         | 107     | -0.4110        |
| 57      | 1.5152         | 108     | -0.3908        |
| 58      | 1.3802         | 109     | -0.3658        |
| 59      | 1.2657         | 110     | -0.3367        |
| 60      | 1.1659         | 111     | -0.3042        |
| 61      | 1.0766         | 112     | -0.2690        |
| 62      | 0.9952         | 113     | -0.2318        |
| 63      | 0.9196         | 114     | -0.1933        |
| 64      | 0.8486         | 115     | -0.1544        |
| 65      | 0.7813         | 116     | -0.1162        |
| 66      | 0.7172         | 117     | -0.0790        |
| 67      | 0.6560         | 118     | -0.0436        |
| 68      | 0.5976         | 119     | -0.0095        |
| 69      | 0.5422         | 120     | 0.0223         |
| 70      | 0.4895         | 121     | 0.0519         |
| 71      | 0.4402         | 122     | 0.0799         |
| 72      | 0.3933         | 123     | 0.1070         |
| 73      | 0.3487         | 124     | 0.1338         |
| 74      | 0.3063         | 125     | 0.1606         |
| 75      | 0.2657         | 126     | 0.1897         |
| 76      | 0.2266         | 127     | 0.2183         |
| 77      | 0.1890         | 128     | 0.2454         |
| 78      | 0.1528         | 129     | 0.2697         |
| 79      | 0.1179         | 130     | 0.2899         |
| 80      | 0.0842         | 131     | 0.3024         |
| 81      | 0.0514         | 132     | 0.3099         |
| 82      | 0.0197         | 133     | 0.3129         |
| 83      | -0.0106        | 134     | 0.3123         |
| 84      | -0.0398        | 135     | 0.3091         |
| 85      | -0.0678        | 136     | 0.3057         |
| 86      | -0.0939        | 137     | 0.3007         |
| 87      | -0.1195        | 138     | 0.2938         |
| 88      | -0.1452        | 139     | 0.2851         |
| 89      | -0.1714        | 140     | 0.2745         |
| 90      | -0.1982        | 141     | 0.2609         |
| 91      | -0.2271        | 142     | 0.2455         |
| 92      | -0.2558        | 143     | 0.2286         |
| 93      | -0.2837        | 144     | 0.2105         |
| 94      | -0.3100        | 145     | 0.1914         |
| 95      | -0.3341        | 146     | 0.1721         |
| 96      | -0.3539        | 147     | 0.1524         |
| 97      | -0.3713        | 148     | 0.1321         |
| 98      | -0.3866        | 149     | 0.1116         |
| 99      | -0.3999        | 150     | 0.0907         |
| 100     | -0.4115        | 151     | 0.0696         |
| 101     | -0.4230        | ...     | ...            |

sdp = 0.0004

## LISTE DES RÉFÉRENCES

- BECKER, R. et DORING, W. 1935. "Kinetsche behandlung der kimbildung in übersättigten dämpfen." *Ann. physik*, 24, 719.
- BORN, M. et GREEN, H.S. 1949. "A general kinetic theory of liquids.", Cambridge, Cambridge University Press.
- CABRERA, N. 1965. "Sur le processus de formation des couches minces et les déformations et tensions qui en résultent." *Mem. Sci. Rev. Met.*, 62, 205-10.
- CHAKRAVERTY, B. K. 1967. "Grain size distribution in thin films I. Conservative systems. II. Non-conservative systems." *J. Phys. Chim. Sol.*, 28, 2401-21.
- CHAN, E. M. 1977. "Two-dimensional Born-Green-Yvon and other integral equations." *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 10, 3477-86.
- CHAN, E. M. 1977. "Analysis of Au nuclei interactions on a (100)KCl surface." *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 36 (3), 685-93.
- ESSID, M. 1994. "Comportement collectif d'une population de cristallites d'Au sur un substrat (100)KCl." Université du Québec à Trois-Rivières.
- FARADAY, M., 1857. *Phil. Trans.*, 147, 145.
- GEGUZIN, YA. E., DZYUBA, A. S., INDENBOM, V. L. et OVCHARENKO, N. N. 1974. "Dislocations formed during the sintering of solids ("sintering rosettes")." *Sov. Phys. Crystallogr.*, 18, 502.
- GUERCHI, D. 1994. "Équation de Born-Green-Yvon pour un système à deux dimensions : cas isotrope et anisotrope." Université du Québec à Trois-Rivières.
- HARSDORFF, M. and REINERS, G. 1981 "Mobility of small gold crystallites on the clivage plane of alkali metal halides" *Thin Solid Films*, 85, 276.
- HILL, T. L. 1956. *Statistical Mechanics*, New York, McGraw-Hill.
- HILL, T. L. 1960. *An Introduction to Statistical Thermodynamics.*, New York, Dover Publications, Inc.
- HOLLOMON, J. H. et TURNBULL, D. 1953. *Prog. in Metal Phys.*, 4, 340.
- KAPPUS, W. 1978. "Two-dimensional Born-Green-Yvon equation with anisotropic interactions." *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 11, L565-67.
- KERN, R., MASSON, A. et MÉTOIS, J. J. 1971. "Brownian migration of crystallites on a surface and relation with epitaxy. II Theory." *Surface Sci.*, 27, 483-89.
- KIRKWOOD, J. G. 1935. "Statistical mechanics of fluids mixtures." *J. Chem. Phys.*, 3, 300-13.

- KNUDT, A., 1888. "Ueber die brechungsexponenten der metall." *Ann. Physik*, 34, 473.
- LE LAY, G. et KERN, R., 1978. "Physical methods used for the characterization of modes of epitaxial growth from the vapor phase." *Journal of Crystal Growth*, 44, 197-222.
- MASSON, A. et KERN, R. 1968. "Condensation de l'or sur du silicium clivé." *J. Cryst. Growth*, 2, 227.
- MASSON, A., MÉTOIS, J. J. et KERN, R. 1971. *Advances in epitaxy*, VEB Leipzig, 103.
- MASSON, A., MÉTOIS, J. J. et KERN, R. 1971. "Migration Brownienne de cristallites sur une surface et relation avec l'épitaxie I. Partie expérimentale." *Surf. Science*, 27, 463
- MATSOKIN, V. P. 1993. "Relaxation of stresses accompanied by the formation of dislocations and cracks on establishment of a contact between different crystals." *Phys. Solid State*, 35 (9), 1216-21.
- MÉTOIS, J. J., GAUCH, M., MASSON, A. et KERN, R. 1972. "Migration Brownienne de cristallites sur une surface et relation avec l'épitaxie III. Cas de l'aluminium sur  $KCl$ ; précisions sur le mécanisme de glissement" *Surface Science*, 30, 43-52.
- MÉTOIS, J. J., GAUCH, M., MASSON, A. et KERN, R. 1972. "Épitaxie: phénomène de postnucléation sur l'exemple des couches minces discontinues d'aluminium et d'or sur (100) $KCl$ ." *Thin Sol. Films*, 11, 205.
- MÉTOIS, J. J., 1973. "Migration Brownienne de cristallites sur une surface et relation avec l'épitaxie IV. Mobilité de cristallites sur une surface : décoration de gradins monoatomiques de surface." *Surface Science*, 36, 269-80
- MÉTOIS, J. J., ZANGHI, J. C., ERRE, R. et KERN, R. 1974. "Coalescence par chocs intergranulaires dans les couches minces (cas de l'or sur (100) $KCl$ )." *Thin Sol. Films*, 22, 331-50.
- NAHRWOLD, R., 1887. "Ueber lufterlectricität." *Ann. Physik*, 31, 467.
- NORRMAN, S. et ANDERSON, T. 1981. "Quantitative evolution studies of particle separation, size and shape for vapor-deposited ultrathin gold films on glass substrates." *Thin Solid Films*, 77, 359-366.
- POUND, G. M., SIMNAD, M. T. et YANG, L. 1954. *J. Chem. Phys.*, 22, 1215.
- ROBADO, C. 1996. "Interactions entre cristallites sur un substrat anisotrope : cas de l' $Au$  sur (100) $KCl$ ." Université du Québec à Trois-Rivières.
- ROYER, L. 1928. *Bull. Soc. fr. Minéral., Cristallogr.*, 51, 7.
- SEARS, G. W. et HUDSON, J. B. 1963. "Mobility of silver crystallites on surfaces of  $MoS_2$  and graphite." *J. Chem. Phys.*, 39, 2380.
- STOOP, L. C. A. et VAN DER MERVE, J. H. 1974. "Elastic interaction between epitaxial islands" *J. Crystal Growth*, 24/25, 289.

THOMY, A. et DUVAL, X. 1972. "The different stages of the formation of an adsorbed film of a rare gas or methane on a uniform graphite surface." *Cryst. Growth*, 13/14, 159-63.

VENABLES, J. A. 1973. "Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics." *Phil. Mag.*, 27 (3), 697-738.

VENABLES, J. A. 1994. "Atomic processes in crystal growth." *Surface Science*, 299/300, 798-817.

VOLMER, M. et WEBER, A. 1925. *Z. physik. Chem.*, 119, 277.

VOLMER, M. 1929. *Z. Electrochem.*, 35, 555.

WALTON, D. 1962. "Nucleation of vapour deposits." *J. Chim. Phys.*, 37, 2182-88.

WALTON, D. 1963. "Nucleation of Silver on Sodium Chloride." *J. Chim. Phys.*, 38, 2698-2704.

YANG, L., BIRCHENALL, C. E., POUND, G. M. et SIMNAD, M. T. 1954. *Acta Met.*, 2, 468.

YVON, J. 1935. "*La théorie statistique des fluides et l'équation d'état*," Paris, Herman.

ZANGHI, J. C. 1975. "*Interactions entre cristallites sur un support*." Université d'Aix-Marseille.

ZANGHI, J. C., MÉTOIS, J. J. et KERN, R. 1974. "Radial distribution function of nuclei formed by condensation on a clean substrate." *Phil. Mag.*, 29, 1213.

ZANGHI, J. C., MÉTOIS, J. J. et KERN, R. 1975. "Elastic interaction between small nuclei." *Surface Sci.*, 52, 556.

ZANGHI, J. C., MÉTOIS, J. J. et KERN, R. 1975. "Collective behaviour of gold nuclei on (100)KCl." *Phil. Mag.*, 31, 743.

ZANGHI, J. C., GAUCH, M., MÉTOIS, J. J. et MASSON, A. 1976. "Analysis of the collective behaviour of evaporated gold nuclei : modifications induced by electric fields." *Thin Solid Films*, 33, 193.