

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

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

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR  
HAMID BOUDEHANE

INTERACTION ENTRE CRISTALLITES  
SUR UN SUBSTRAT ANISOTROPE  
(Cas de l'Au sur (100)CsCl)

Avril 1998

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

Ce mémoire a été achevé grâce à l'aide scientifique, à la disponibilité et la patience de mon directeur de recherche, le professeur Jean-Claude Zanghi, directeur des études avancées. Je lui transmets mes sincères remerciements.

Je remercie également M. Chérif Hamzaoui, professeur au département de physique pour son appui en ce qui a trait à certains côtés théoriques de mon mémoire.

Enfin, je remercie mon père, ma femme, mes deux fils, mon frère et ma soeur, qui m'ont soutenu et encouragé tout le long de cette recherche.

À mon père : Saïd

## RÉSUMÉ

Ce mémoire traite de l'étude de la coalescence dynamique des cristallites dans le processus de la formation des couches minces. On est amené à une étude systématique du comportement des fonctions de distribution radiales  $g(r)$  mesurées expérimentalement. L'expérience consiste à évaporer un flux métallique d'*Au* (cristallites d'or) sur une surface fraîchement clivée d'un cristal ionique (*CsCl*), à une température ambiante dans une enceinte ultravide sous une pression résiduelle de  $10^{-9}$  à  $10^{-10}$  torr, pour ensuite appliquer des recuits à des températures variant de 180 à 300°C. Un microscope électronique a été utilisé pour déterminer : la densité, les distances, les diamètres, la position des cristallites ainsi que les fonctions de distribution radiales caractérisant la collection de cristallites. Ces fonctions nous ont permis d'évaluer le potentiel d'interaction entre les cristallites d'*Au* d'une collection mise à l'équilibre par un recuit, sur le chlorure de césium (*CsCl*) qui est un substrat anisotrope présentant un réseau cubique centré.

La résolution numérique du potentiel a été faite par l'approximation de Born-Green-Yvon en deux dimensions dans le cas d'interaction anisotropes. Ainsi, les résultats obtenus sur le potentiel d'interaction entre cristallites, nous ont donné beaucoup d'informations sur les forces d'interaction entre cristallites, la barrière d'activation  $\Delta G$ , le coefficient d'efficacité à l'acte de coalescence  $\delta$  et le champ de déformation du substrat en fonction de l'angle d'approche des cristallites.

## TABLE DE MATIÈRES

RÉSUMÉ .....	iii
LISTE DES FIGURES .....	vi
LISTE DES TABLEAUX .....	viii
LISTE DES ABRÉVIATIONS .....	ix
LISTE DES SYMBOLES .....	x
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE I	
ÉQUATION GÉNÉRALE DE BGY À DEUX DIMENSIONS DANS LES CAS ISOTROPE ET ANISOTROPE ET APPROXIMATION DE SUPER- POSITION .....	8
1.1 Théorie .....	8
1.2 Configuration d'une collection de cristallites .....	8
1.3 Fonction de corrélation .....	13
1.4 Équation de Born-Green-Yvon dans le cas anisotrope .....	15
1.5 Passage au cas anisotrope .....	17
CHAPITRE II	
FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE .....	22
2.1 Définition .....	22
2.2 Application à un fluide .....	22
CHAPITRE III	
MÉTHODES EXPÉRIMENTALES .....	25
3.1 Description et principe de fonctionnement du dispositif utilisé pour les dépôts .....	25
3.2 Mesure de la fonction de distribution radiale .....	27

3.3 Notion de cadran .....	27
----------------------------	----

## CHAPITRE IV

ANALYSE NUMÉRIQUE .....	30
4.1 Équation de Born-Green-Yvon et évaluation de $K_{BGY}$ .....	30
4.2 Interpolation de $g(R)$ et de $K_{BGY}$ .....	36
4.3 Potentiel d'interaction $u(R)$ entre cristallites .....	37

## CHAPITRE V

RÉSULTATS .....	38
5.1 Fonctions de distribution radiales .....	38
5.2 Potentiels .....	41
5.3 Force d'interaction et coefficient d'efficacité à l'acte de coalescence .....	43
5.4 Interprétation des résultats .....	47

CONCLUSION GÉNÉRALE .....	49
---------------------------	----

## ANNEXE I

FONCTION DE GREEN .....	50
1.1 Théorème .....	50
1.2 Solution de l'équation (1.4.5) .....	51

## ANNEXE II

SOLUTION DE L'INTÉGRALE $I$ .....	53
-----------------------------------	----

## ANNEXE III

PROGRAMMES ET RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX .....	62
---	----

BIBLIOGRAPHIE .....	73
---------------------	----

## LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1.1	Notations utilisées $r$ , $s$ , $R$ et $l$ , dans (équation (1.4.10)). . . . .	17
3.1	Enceinte ultra-vide: 1) cordon chauffant; 2) cloche en pyrex; 3) joint viton; 4) circulation d'eau froide; 5) brides réservées au montage expérimental; 6) circulation d'eau froide; 7) cordon chauffant; 8) amiante; 9) tôle d'Al; 10) élément de pompe ionique; 11) serpentin d'air liquide; 12) sublimateur de titane. . . . .	26
3.2	Zones de mesure des fonctions de distribution radiales (ombragées). . . . .	28
3.3	Plan de clivage (100) $CsCl$ du substrat étudié. . . . .	29
3.4	Plan d'accrolement (111) $Au$ du dépôt. . . . .	29
4.1	a), b) et c) Intégrant de $K_{BGY}$ en fonction de $s$ et de $r$ pour une valeur de $R = 60 \text{ \AA}$ . . . . .	32/33
4.2	Intégrant de $K_{BGY}$ en fonction de $r$ : a) pour $R = 60 \text{ \AA}$ et $s = 50 \text{ \AA}$ , b) pour $R = 60 \text{ \AA}$ et $s = 300 \text{ \AA}$ . . . . .	33
4.3	a), b) et c) Intégrant de $K_{BGY}$ en fonction de $s$ et $r$ pour une valeur de $R = 150 \text{ \AA}$ . . . . .	34/35
4.4	Intégrant de $K_{BGY}$ en fonction de $r$ : a) pour $R = 150 \text{ \AA}$ et $s = 50 \text{ \AA}$ , b) pour $R = 150 \text{ \AA}$ et $s = 300 \text{ \AA}$ . . . . .	35
4.5	Surface générée par $K_{BGY}$ en fonction de $R$ et $s$ . . . . .	36
5.1	Fonctions de distribution radiales d'une collection de cristallites d' $Au$ sur un plan (100) $CsCl$ pour différents cadrans : $g_s(r)0^\circ$ , $g_s(r)45^\circ$ , $g_s(r)90^\circ$ , $g_s(r)135^\circ$ et $g_s(r)180^\circ$ , pour $\rho = 5, 7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ; $T = 373 \text{ K}$ . . . . .	39

5.2	Potentiels finaux pour les fonctions de distribution $g_8(r)0^\circ$ , $g_8(r)45^\circ$ , $g_8(r)90^\circ$ , $g_8(r)135^\circ$ et $g_8(r)180^\circ$ , pour $R$ compris entre : a) entre 50,1 et 130 Å; b) entre 64 et 170 Å. ....	41
5.3.1	Mise en évidence du champ de recouvrement de déformation. ....	43
5.3.2	Forces d'interaction entre cristallites d' $Au$ sur le plan (100) $CsCl$ en fonction de $R$ pour les fonctions de distribution radiales $g_8(r)0^\circ$ , $g_8(r)45^\circ$ , $g_8(r)90^\circ$ , $g_8(r)135^\circ$ et $g_8(r)180^\circ$ . ..	44
5.3.3	Forces d'interaction entre cristallites des cinq fonctions de distribution radiales décalées de $0^\circ$ , $45^\circ$ , $90^\circ$ , $135^\circ$ et $180^\circ$ par rapport à une direction de $0^\circ$ , prise comme origine : a) entre $5,11 \times 10^{-7} cm$ et $5,15 \times 10^{-7} cm$ ; b) entre $5,26 \times 10^{-7}$ et $5,30 \times 10^{-7} cm$ . ....	45
5.3.4	Coefficient d'efficacité à l'acte de coalescence en fonction de l'angle d'approche des cristallites. ....	47
5.3.5	a) potentiel pour $R=50,1 \text{ Å}$ ( $u_{max}/kT$ ); b) position du minimum de potentiel ( $R(u_{min})$ ); c) valeur du potentiel pour $R(u_{min})$ , $u_{min}/kT$ ; d) barrière d'activation $\Delta G$ en fonction de l'angle d'approche de deux cristallites. ....	48



## LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
5.1	Valeurs expérimentales de la fonction de distribution** dans différents cadrans, cas de l' $Au/(100)CsCl$ ( $\bar{d} = 50 \text{ \AA}$ ; $\rho = 5,7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ; $T = 373 \text{ K}$ ). . . . .	40
5.2	Position( $Ru_{min}(\text{\AA})$ ), profondeur du trou de potentiel ( $u_{min}(u(R = Ru_{min})/kT)$ ) et hauteur de la barrière de potentiel $u_{max}(u(R=50,1 \text{ \AA})/kT)$ pour les différents potentiels obtenus. . . . .	42
5.3	Valeurs de la barrière de potentiel $\Delta G$ et du coefficient d'efficacité à l'acte de coalescence $\delta$ , obtenus à l'aide des fonctions de distribution $g_8(r)0^\circ$ , $g_8(r)45^\circ$ , $g_8(r)90^\circ$ , $g_8(r)135^\circ$ et $g_8(r)180^\circ$ . . . . .	46

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

<i>Ag</i>	Argent
<i>Al</i>	Aluminium
<i>Au</i>	Or
<i>Co</i>	Cobalt
<i>Cu</i>	Cuivre
<i>Fe</i>	Fer
<i>Ni</i>	Nickel
<i>3D</i>	Trois dimensions
<i>S</i>	Surface du substrat
<i>BGY</i>	Born-Green-Yvon
<i>FDR</i>	Fonction de distribution radiale
<i>(c.c)</i>	Cubique centré
<i>(c.f.c)</i>	Cubique à faces centrées
<i>Cl<sup>-</sup></i>	Ion chlore
<i>Cs<sup>+</sup></i>	Ion césium
<i>CsCl</i>	Chlorure de césium
<i>KCl</i>	Chlorure de potassium
<i>KI</i>	Iodure de potassium
<i>NaCl</i>	Chlorure de sodium
<i>LiF</i>	Fluorure de lithium
<i>(100)CsCl</i>	Plan de clivage (100) du <i>CsCl</i>
<i>(111)Au</i>	Plan d'accrolement des cristallites d' <i>Au</i> sur <i>(100)CsCl</i>

## LISTE DES SYMBOLES

$\text{\AA}$	Angstroem ( $10^{-10}m$ ).
$^{\circ}C$	Degré Celcius.
$C^{(n)}$	Fonction de corrélation.
$c$	Constante.
$\underline{d}$	Diamètre des cristallites.
$\bar{d}$	Diamètre moyen des cristallites.
$F(R)$	Force d'interaction entre paire de cristallites.
$F(x)$	Force d'interaction.
$G(\vec{r} - \vec{r}')$	Fonction de Green.
$\Delta G$	Barrière d'activation.
$\Delta G^*$	Barrière d'activation en (Kcal/mole).
$g^{(n)}$	Fonction de corrélation en présence de forces centrales.
$g(r_{ij})$	Fonction de distribution radiale.
$g(r)$	Fonction de distribution radiale.
$H_{12}$	Hamiltonien entre les particules 1 et 2.
$k$	Constante de Boltzmann ( $J.K^{-1}$ ).
$l$	Distance entre les particules 3 et 4 ( $\text{\AA}$ ).
$N$	Nombre de particules.
$P^{(N)}$	Probabilité totale.
$P^{(n)}$	Probabilité des particules de 1 à $n$ .
$P_0$	Misfit.
$R$	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.
$s$	Distance entre les particules 1 et 3 ( $\text{\AA}$ ).
$T$	Température ( $K$ ).
$T_s$	Température du substrat lors du dépôt ( $K$ ).
$T_r$	Température de recuit ( $K$ ).

$t_r$	Temps de recuit ( $s$ ).
$U$	Énergie potentielle totale du système.
$u(R)$	Potentiel entre paire de cristallites.
$\tilde{u}_{ij}$	Potentiel d'interaction entre paire de cristallites (cas anisotrope).
$\tilde{u}'$	Dérivée du potentiel d'interaction entre paire de cristallites (cas anisotrope).
$x$	$R/\bar{d}$ .
$Z$	Fonction de partition.
$\delta$	Facteur d'efficacité à l'acte de coalescence.
$\Delta_i$	Opérateur de Laplace.
$\xi$	Paramètre de couplage entre particules.
$\rho$	Nombre de particules par unité de surface ( $m^{-2}$ ).
$\rho^{(n)}$	Fonction de densité de probabilité.
$\nabla_1$	Opérateur gradient agissant seulement sur le cristallite 1.
$\Theta$	Fonction échelon.
$\mu$	Module de cisaillement du couple dépôt-substrat.

## INTRODUCTION

Les couches minces ont fait l'objet de recherche depuis fort longtemps, pour la fabrication des circuits intégrés en électronique par croissance épitaxiale. "L'épitaxie" dans la physique du solide veut dire : l'orientation mutuelle régulière de deux cristaux d'espèces différentes. Les premiers exemples d'épitaxie nous ont été fournis par l'observation des cristaux naturels. Cette épitaxie est très importante dans le domaine industriel pour la fabrication des semi-conducteurs ou des microcircuits électroniques.

Les premiers travaux expérimentaux sur le phénomène épitaxial ont été étudiés par (Royer, 1928). Plusieurs travaux importants dans ce sens ont suivi, par exemple ceux de Bunn (1933), Neuhaus (1950), Seifert (1953), Hocart et al (1949) et Monier (1954 a,b,c,d). Les trois modes de croissance de couples épitaxiaux sont :

- Le mode de croissance Frank-Van der Merve : où le dépôt est un gaz rare ( $Xe$ ) déposé sur un substrat (0001) graphite, c'est une croissance couche par couche.
- Le mode de croissance Stranski-Krastanov : c'est une croissance cristalline où les premières couches  $2D$  présentent des structures fort différentes des cristallites  $3D$  qui se forment sur le substrat.
- Le mode de croissance Volmer-Weber : ce mode est représenté par des cristallites métalliques de forte énergie de cohésion comme :  $Au$ ,  $Ag$ ,  $Cu$ ,...,  $Fe$ ,  $Ni$ ,  $Co$ , déposés sur un substrat de faible énergie de cohésion comme les halogénures alcalins.

Ainsi, les progrès considérables dans le développement des techniques du vide et d'observation des surfaces d'une part, et d'autre part, le vaste domaine technologique d'application des films minces ont suscité un volume considérable de travaux sur la croissance des couches minces. Les méthodes utilisées pour l'étude des surfaces sont: l'ultra-vide, la diffraction des électrons et la microscopie électronique. Celle-ci a permis d'augmenter le pouvoir de résolution, mais aussi d'accroître les méthodes d'observation en fond noir. La microscopie électronique est la méthode la plus fiable pour étudier la formation des cristallites lors de la condensation. Le microscope électronique à haute résolution permet de voir des édifices jusqu'à la limite de 4 Å. La densité de tels édifices est de l'ordre de  $10^{10} \text{cm}^{-2}$  pour de l'*Au* sur un substrat (100)*NaCl*, par contre sur certains substrats cette même densité peut être plus faible. Les édifices inférieurs à 4 Å, non visibles, peuvent être décelés indirectement par une décoration à l'aide d'un autre métal. Chapon *et al.* (1972) utilisent la propriété de certains métaux comme le cadmium et le zinc de ne pas se condenser sur un plan de clivage d'un halogénure alcalin. Par contre lorsqu'une quantité infime d'*Au* est déposée préalablement sur ce dernier, le métal révélateur se condense sur les édifices d'*Au*, les rendant ainsi visibles. On constate que lors de la condensation d'*Au* sur (100)*NaCl*, les cristallites d'*Au* qui seraient visibles sans révélateur ne constituent qu'une partie de la masse totale d'*Au* déposée, l'autre partie formant des amas de dimensions inférieures à 4 Å.

Théoriciens et expérimentaux considèrent le dépôt d'un film mince sur un substrat comme un phénomène relativement simple :

- Nucléation d'une phase condensée à partir d'une couche d'atomes adsorbés. Dans le cas où les énergies d'interaction dépôt-substrat sont faibles par rapport aux liaisons entre atomes du dépôt, il y a formation d'une distribution discontinue de germes tridimensionnels stables et fixes. Dans le cas contraire, on assiste à la croissance couche par couche de la phase adsorbée.
- Croissance des germes immobiles contrôlée par un mécanisme de diffusion de surface des adatoms.
- Coalescence progressive des germes voisins lorsqu'ils deviennent jointifs. Au fur et à mesure, il y a remplissage de la surface du support jusqu'à ce que l'on obtienne une couche mince continue.

La coalescence des cristallites est un mécanisme très important dans la formation des couches minces. On sait qu'elle supprime les défauts comme les dislocations, les fautes d'empilement et les désorientations des îlots. Elle permet aussi de passer d'un système discontinu de cristallites discrets à un film continu. La coalescence n'est qu'une conséquence de la croissance des grains lorsqu'ils deviennent jointifs et son rôle est encore plus important car c'est une phase active. Les cristallites qui migrent sur la surface peuvent heurter un autre cristallite et dans un cas favorable il y a coalescence. Cette coalescence a aussi un rôle prédominant dans l'orientation épitaxiale.

Deux types d'études expérimentales se font pour étudier le phénomène de la coalescence dans les couches minces :

- 1) Étude du mécanisme du " comportement liquide " *in situ* à l'aide d'un microscope électronique.
- 2) Étude de l'évolution de la granulométrie lors d'un recuit sous ultra-vide dont la technique d'observation est discontinue.

En support à ces deux études, trois théories ont été proposées pour rendre compte des phénomènes observés:

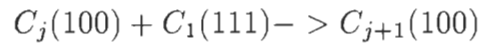
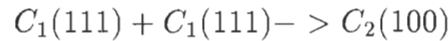
- 1) La coalescence est considérée comme une conséquence de la croissance, sous le flux incident, de deux grains voisins qui deviennent jointifs sans se déplacer.
- 2) La deuxième théorie, est basée sur un mécanisme à l'échelle atomique. Il s'agit du mûrissement d'Ostwald formulé en 1967 par B.K. Chakraverty.
- 3) La dernière théorie s'appuie sur un processus particulière: c'est la coalescence par chocs intergranulaires publiée en 1968 par J.G. Skofronick et al.

Nous pensons que des expériences faites sur le phénomène de coalescence sur un système parfaitement connu nous permettent d'étayer la validité d'appli-

cation de ces théories. On prend comme exemple le système  $Au/KCl$  et les propriétés d'une telle couche mince.

Une vapeur métallique d'or condensée sous ultra-vide sur une surface de clivage  $(100)KCl$  à  $20^\circ C$  forme une population de cristallites présentant leur face  $(111)$  en contact avec le substrat, ils sont désorientés azimutalement. Si on recuit modérément cette couche mince à une température d'environ  $100^\circ C$ , les cristallites s'animent d'un mouvement brownien. Une théorie de la migration des cristallites qui a été proposée en (1971) par R. Kern *et al.* permet de connaître leur coefficient de diffusion pour une température donnée.

À une température de recuit plus élevée ( $200 < T < 350^\circ C$ ) on assiste à une coalescence par chocs intergranulaires. Le produit de coalescence de deux cristallites  $(111)$  mobiles donne naissance à un cristallite immobile. Par conséquent, il existe seulement les réactions de coalescence suivantes:



Une théorie cinétique de la coalescence par chocs intergranulaires a été développée par Métois (1974). Les faits expérimentaux établis servent d'hypothèses de base de cette théorie. La résolution des équations différentielles qui gouvernent la variation de concentration des cristallites provenant des réactions de coalescence successives est de deux types. La première solution analytique est approximative et la deuxième obtenue par un calcul numérique est rigoureuse. Par la suite, il y a l'introduction de la notion de taille des cristallites afin de pouvoir établir théoriquement la variation temporelle d'un histogramme initial de taille de cristallites donnés. Cette théorie est en accord avec les trois effets principaux de la coalescence car elle rend compte pour des temps de recuit croissants de :

- 1) la diminution de la densité des cristallites;
- 2) l'augmentation de la taille moyenne des cristallites;
- 3) l'accroissement de la dispersion de taille des cristallites.



Mais contrairement aux théories déjà établies Chakraverty (1967) et Skofronick (1968), la distribution initiale de grains ne tend pas vers un cristallite unique mais vers une distribution limite dans laquelle tous les cristallites sont en orientation (100).

Les travaux de J.C. Zanghi (1975), concernant l'analyse des fonctions de distribution radiales obtenues avec une population de 5000 cristallites d'*Au* sur les substrats du type halogénure alcalin, (100)*LiF*, (100)*NaCl*, (100)*KCl*, (100)*KI*, ont permis de vérifier, par une méthode très différente de celle de Masson *et al*, la présence d'une mobilité importante des cristallites d'*Au* sur les substrats et ceci pour des basses températures de recuit du couple dépôt-substrat. En effet la transition observée sur les fonctions de distribution radiales ne peut se justifier que par un déplacement d'ensemble des cristallites sur leur substrat. L'étude systématique du comportement de ces fonctions a permis d'évaluer quantitativement les forces d'interaction entre les cristallites d'*Au* d'une collection mise en équilibre par recuit, sur divers substrat du type halogénure alcalin. Après examen de ces interactions et de leurs origines possibles, une origine élastique a été proposée par J.C. Zanghi (1976) pour justifier les résultats expérimentaux et ceci pour les deux raisons suivantes :

- L'évaluation numérique des interactions d'origine électromagnétique et électrostatique, a mené à des valeurs beaucoup trop faibles et à des incompatibilités par rapport aux résultats expérimentaux de E.M. Chan (1977).
- L'évolution des interactions mesurées expérimentalement avec certains paramètres caractéristiques des collections semble répondre aux prévisions faites par Cabrera N (1965) et Stoop et Van der Merwe (1974).

À partir des fonctions de distribution radiales  $g(r)$  et considérant le fait que les cristallites (111)*Au* présentent une collection mobile, J.C. Zanghi *et al*. (1975) utilisent la mécanique statistique des molécules gazeuses pour extraire le potentiel d'interaction intercristallites  $u(R)$ . Les travaux de Yvon (1935) et de Born et Green (1949) ont permis d'élaborer une théorie statistique (Hill, 1956) capable de relier la fonction de distribution radiale avec le potentiel d'interaction intercristallites  $u(R)$  pour des systèmes tridimensionnels. À l'aide de la théorie

d'approximation de BGY, J.C. Zanghi réussit de façon analogue à utiliser celle-ci pour des systèmes bidimensionnels.

Des échantillons qui ont été analysés par J.C. Zanghi en 1993, contenant environ 500.000 cristallites, lui ont permis d'obtenir des fonctions de distribution radiales d'une grande précision comparées à celles analysées en 1975. Elles serviront de base à des travaux de recherche. Ces travaux ont été poursuivis sous la direction de J.C. Zanghi par Guerchi (1994), traitant une étude théorique des approximations mathématiques liant la fonction de distribution radiale au potentiel d'interaction intercristallites et plus particulièrement au développement intégral de la théorie de Born-Green-Yvon à deux dimensions dans le cas anisotrope.

Les équations intégrales ainsi trouvées conservent le même nom et furent publiées par Chan (1977). Avec cette théorie, Zanghi *et al.* ont montré qu'un tel potentiel intercristallites existe et qu'il en résulte une force d'interaction répulsive entre cristallites. Ainsi, quelle que soit la nature de cette force répulsive entre cristallites, on sait que tous les chocs intercristallites ne peuvent pas être efficaces. Une barrière d'activation  $\Delta G$  doit être surmontée au cours du choc :

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

Ici  $F(x) = -(\frac{du}{dx})$ , avec  $x = r/\bar{d}$ ,  $r$  la distance intercristallites et  $\bar{d}$  le diamètre moyen des cristallites. Si  $x \leq 1$  les cristallites se comportent comme des sphères dures,  $F(x = 1) = \infty$ . De cette barrière d'activation résulte un facteur de réussite à l'acte de coalescence  $\delta = \exp(-\Delta G/R^*T) \simeq 10^{-1}$  où  $R^*$  est la constante des gaz parfaits et  $\delta \simeq 10^{-1}$  provient de l'analyse théorique des fonctions de distribution radiales faite par Zanghi *et al.* (1974).

Cabrera (1965), Geguzin *et al.* (1974) et Matsokin *et al.* (1993) ont montré que lorsque des cristallites sont accolés sur un substrat, il en résulte une déformation dans le dépôt et le substrat afin que les paramètres de l'épitaxie s'adaptent à l'interface. Les déformations dans le substrat débordent en dehors de l'aire de contact du cristallite et décroissent en  $r^{-3}$ .

Une étude des forces d'interaction d'origine électromagnétique, électrique et élastique, liées aux propriétés physiques du couple dépôt-substrat a été menée par Hfaïdh (1994).

Carlos Robado (1996) a quant à lui, mis en évidence l'anisotropie des interactions entre paire de cristallites sur  $(100)KCl$  (*c.f.c*) en prenant des cadrans de  $60^\circ$  par rapport à un axe quelconque du substrat sur tout le plan cartésien.

Dans le cadre de cette étude, nous mettrons en évidence l'anisotropie du substrat  $(100)CsCl$  qui appartient à la famille des halogénures alcalins du type cubique centré (*c.c*), en prenant des cadrans de 8 degrés sur un plan cartésien de 180 degrés. Par l'analyse des fonctions de distribution radiales, l'anisotropie devrait être différente de celle observée sur  $(100)KCl$  par Carlos Robado, parce que le  $(100)CsCl$  cristallise dans le système cubique centré. Ainsi le potentiel d'interaction entre cristallites obtenu à partir de ces fonctions dépendra nécessairement de la direction suivant laquelle les cristallites interagissent.

Présentement des études sont en cours sur les fonctions de distribution radiales ( $g(r)$ ) dans des cadrans de 3 degrés sur un substrat  $(100)KCl$ .

Ce mémoire comprend cinq chapitres que l'on peut résumer ainsi:

Chapitre I. Dans ce chapitre la théorie de Born-Green-Yvon est représentée. La mise en évidence du passage de la fonction de distribution radiale au potentiel d'interaction entre paire de cristallites est analysé en détail.

Chapitre II. Ce chapitre est consacré aux propriétés de la fonction de distribution radiale.

Chapitre III. Ce chapitre décrit la méthode expérimentale utilisée pour la préparation des dépôts et l'obtention des fonctions de distribution radiales.

Chapitre IV. Ce chapitre est dédié à l'analyse numérique de l'équation de Born-Green-Yvon.

Chapitre V. Ce chapitre présente les résultats numériques obtenus à partir des fonctions de distribution radiales.

Chapitre VI. Ce dernier chapitre est surtout consacré à une discussion des résultats expérimentaux.

## CHAPITRE I

### ÉQUATION GÉNÉRALE DE BGY À DEUX DIMENSIONS DANS LES CAS ISOTROPE ET ANISOTROPE ET APPROXIMATION DE SUPERPOSITION

#### 1.1 Théorie

Pour des cas d'interactions anisotropes, Kappus (1978) selon l'approche de Hill (1956), dérive l'équation intégral-différentielle de BGY. Il vérifie le cas des interactions isotropes de Chan (1977) et montre que le cas isotrope peut se déduire à partir du cas général anisotrope. Guerchi (1994) a revérifié cette théorie. Ce chapitre reprend la démarche faite par Kappus et Guerchi.

Nous commençons donc par exprimer l'énergie potentielle  $U$  du système constitué de  $N$  cristallites en équilibre dynamique sur la surface  $S$  d'un substrat porté à une température  $T$ . L'énergie potentielle totale du système s'écrit sous la forme suivante :

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

où  $u(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = u(r_{ij})$  est le potentiel d'interaction entre une paire de cristallites  $i$  et  $j$  distants de  $(r_{ij})$  et  $\xi$  représente le paramètre de couplage entre cristallites. Sa valeur peut varier entre 0 pour les cristallites non couplés et 1 pour les cristallites totalement couplés.

#### 1.2 Configuration d'une collection de cristallites

La configuration d'un système formé de  $N$  cristallites possède une énergie potentielle  $U$  donnée par l'équation (1.1.1).

Avec le paramètre de couplage  $\xi = 1$ , la probabilité que le cristallite 1 se trouve dans l'élément de surface  $d\vec{r}_1$  à  $\vec{r}_1$  d'une origine et le cristallite 2 dans  $d\vec{r}_2$  à  $\vec{r}_2, \dots$ , et le cristallite  $N$  dans  $d\vec{r}_N$  à  $\vec{r}_N$  peut s'écrire :

$$P^{(N)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_N = \frac{\exp[-U/kT] d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N}{Z}, \quad (1.2.1)$$

Où  $Z$  est la fonction de partition qui est égale à :

$$Z = \int \dots \int_S \exp[-U/kT] d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N. \quad (1.2.3)$$

Ici  $k$  est la constante de Boltzman.

La probabilité  $P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_n$  que les particules  $1, 2, \dots, n$  soient observées dans  $d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_n$ , indépendamment de la configuration des  $(N - n)$  particules restantes, est la somme de toutes les probabilités données par l'équation (1.2.1) compatibles avec la configuration des particules 1 à  $n$ , et s'écrit :

$$P^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{\int \dots \int_S \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \cdots d\vec{r}_N}{Z}. \quad (1.2.4)$$

La probabilité qu'une particule quelconque (mais pas nécessairement la particule 1) soit dans  $d\vec{r}_1$ , une deuxième dans  $d\vec{r}_2, \dots$ , et une autre dans  $d\vec{r}_n$ , nous permet de définir la fonction de densité de probabilité  $\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_n$  par :

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) &= \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n), \\ &= \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \dots \int_S \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \cdots d\vec{r}_N}{Z}. \end{aligned} \quad (1.2.5)$$

Le facteur  $\frac{N!}{(N-n)!}$  provient du fait qu'il y a  $N$  choix possible pour la particule dans  $d\vec{r}_1$ ,  $(N - 1)$  choix pour  $d\vec{r}_2, \dots$ , et  $(N - n + 1)$  choix pour  $d\vec{r}_n$ . On aura donc un total de  $N(N - 1) \dots (N - n + 1) = \frac{N!}{(N-n)!}$  possibilités.

Nous notons que :

$$\int_{\dots} \int_S \rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_n = \frac{N!}{(N-n)!}. \quad (1.2.6)$$

Il est supposé ici que les forces qui s'exercent entre cristallites sont des forces centrales, et que l'énergie potentielle  $U$  du système est uniquement fonction des coordonnées  $(x_i, y_i)$  des cristallites. Par ailleurs, on sait que  $d\vec{r}_i = dx_i dy_i$ .

Pour obtenir l'équation intégral-différentielle, on utilise la relation (1.2.5) en appliquant l'opérateur logarithmique à chaque membre. On obtient alors :

$$\begin{aligned} \ln[\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)] &= \ln \frac{N!}{(N-n)!} - \ln Z \\ &+ \ln \int_{\dots} \int_S \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N. \end{aligned} \quad (1.2.7)$$

Différentions l'équation (1.2.7). La fonction de partition ( $Z$ ) ne dépend pas des coordonnées des  $N$  cristallites donc le premier et le deuxième terme du deuxième membre de l'équation (1.2.7) s'annulent. On obtient :

$$\nabla_1 \ln[\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)] = \frac{-\frac{1}{kT} \int_{\dots} \int_S \nabla_1(U) \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}{\int_{\dots} \int_S \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}. \quad (1.2.8)$$

Sachant que l'opérateur gradient  $\nabla_1$  n'agit que sur les coordonnées du cristallite 1, et selon la relation (1.1.1) pour un fluide réel, on a :

$$\begin{aligned} \nabla_1 U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) &= \sum_{i=2}^N \nabla_1 u(r_{1i}), \\ &= \sum_{i=2}^n \nabla_1 u(r_{1i}) + \sum_{i=n+1}^N \nabla_1 u(r_{1i}). \end{aligned} \quad (1.2.9)$$

En mettant l'expression de  $\nabla_1 U$  dans l'équation (1.2.8) on aura :

$$\begin{aligned}
 -kT \nabla_1 \ln[\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)] = & \\
 & \frac{\sum_{i=2}^n \int_{\vec{S}} \int \exp[-U/kT] \nabla_1 u(r_{1i}) d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}{\int_{\vec{S}} \int \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N} \\
 & + \frac{\sum_{i=n+1}^N \int_{\vec{S}} \int \exp[-U/kT] \nabla_1 u(r_{1i}) d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}{\int_{\vec{S}} \int \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}. \quad (1.2.10)
 \end{aligned}$$

Dans l'équation (1.2.10) la somme  $\sum_{i=2}^n \nabla_1 u(r_{1i})$  est indépendante de  $\vec{r}_{n+1}, \dots, \vec{r}_N$ , donc la relation précédente devient :

$$\begin{aligned}
 -kT \nabla_1 \ln[\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)] = & \\
 & \sum_{i=2}^n \nabla_1 u(r_{1i}) + \sum_{i=n+1}^N \int_S \nabla_1 u(r_{1i}) \times \\
 & \left[ \frac{\int_{\vec{S}} \int \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_{i-1} d\vec{r}_{i+1} \dots d\vec{r}_N}{\int_{\vec{S}} \int \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N} \right] d\vec{r}_i. \quad (1.2.11)
 \end{aligned}$$

En divisant par la fonction de partition  $Z$  le numérateur et le dénominateur de la relation entre crochet de l'équation (1.2.11) et en utilisant les relations (1.2.4) et (1.2.5) on obtient :

$$\begin{aligned}
 \frac{\int_{\vec{S}} \int \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_{i-1} d\vec{r}_{i+1} \dots d\vec{r}_N}{\frac{Z}{\int_{\vec{S}} \int \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}} &= \frac{P^{(n+1)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{r}_i)}{P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)} \quad (1.2.12) \\
 &= \frac{1}{N-n} \frac{\rho^{(n+1)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{r}_i)}{\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)}
 \end{aligned}$$

Remplacant l'expression (1.2.12) dans l'équation (1.2.11), on aura :

$$\begin{aligned}
 -kT\nabla_1 \ln[\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)] &= \sum_{i=2}^n \nabla_1 u(r_{1i}) + \\
 &+ \sum_{i=n+1}^N \int_S \nabla_1 u(r_{1i}) \left[ \frac{1}{N-n} \frac{\rho^{(n+1)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{r}_i)}{\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)} \right] d\vec{r}_i .
 \end{aligned} \tag{1.2.13}$$

L'intégrale de l'équation (1.2.13) est indépendante de l'indice  $i$  et garde la même valeur pour les  $(N-n)$  termes de la somme  $\sum_{i=n+1}^N$ . Si l'on pose  $i = n+1$ , alors l'équation (1.2.13) devient :

$$-kT\nabla_1 \ln[\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)] = \sum_{i=2}^n \nabla_1 u(r_{1i}) + \tag{1.2.14}$$

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

Pour  $n = 2$  on aura :

$$-kT\nabla_1 \ln[\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)] = \nabla_1 u(r_{12}) + \int_S \frac{\rho^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)}{\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} \nabla_1 u(r_{13}) d\vec{r}_3 . \tag{1.2.15}$$

L'approximation de superposition de Kirkwood (1935) nous donne un lien entre  $\rho^{(3)}$  et  $\rho^{(2)}$  de la manière suivante :

$$\rho^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \frac{\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_3) \rho^{(2)}(\vec{r}_2, \vec{r}_3)}{\rho^{(1)}(\vec{r}_1) \rho^{(1)}(\vec{r}_2) \rho^{(1)}(\vec{r}_3)} . \tag{1.2.16}$$

C'est la densité de probabilité des particules (1, 2, 3) qui est égale aux densités de probabilité des particules (1, 2), (1, 3), (2, 3) divisées par le nombre de



particules par unité de surface au cube  $\rho^3 = \rho^{(1)}(\vec{r}_1)\rho^{(1)}(\vec{r}_2)\rho^{(1)}(\vec{r}_3)$ . Hill (1956) a en effet démontré que :

$$\rho^{(1)}(\vec{r}_1) = \frac{N}{S} = \rho. \quad (1.2.17)$$

D'après les relations (1.2.16) et (1.2.17), l'équation (1.2.15) devient :

$$-kT\nabla_1 \ln \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \nabla_1 u(r_{12}) + \frac{1}{\rho^3} \int_S \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_3) \rho^{(2)}(\vec{r}_2, \vec{r}_3) \nabla_1 u(r_{13}) d\vec{r}_3. \quad (1.2.18)$$

La relation (1.2.18) nous sera utile dans l'établissement des équations intégrales de BGY relatives aux systèmes bidimensionnels dans les cas isotrope et anisotrope.

### 1.3 Fonction de corrélation

La fonction de corrélation est une fonction de distribution d'un système anisotrope où toutes les propriétés physiques dépendent de la direction des cristallites. En physique statistique il arrive que la probabilité de trouver une particule 1 dans  $dr_1$  soit indépendante de la probabilité de trouver la particule 2 dans  $dr_2$ ...etc. Donc, la probabilité d'une configuration de  $n$  particules est le produit de toutes les probabilités individuelles, on peut écrire :

$$P^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_n = [P^{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1] \cdots [P^{(1)}(\vec{r}_n) d\vec{r}_n]. \quad (1.3.1)$$

Mais quand ces probabilités sont dépendantes, on introduit une fonction de corrélation  $C^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$  du côté droit de l'équation (1.3.1). On aura donc :

$$P^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = P^{(1)}(\vec{r}_1) \dots P^{(1)}(\vec{r}_n) C^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n). \quad (1.3.2)$$

Une autre fonction de corrélation souvent employée par Kirkwood (1935) peut être définie, en utilisant le résultat précédent et la relation entre  $P^{(n)}$  et  $\rho^{(n)}$  :

$$\rho^{(n)} = \frac{(N!)}{(N-n)!} P^{(n)}. \quad (1.3.3)$$

Alors l'équation (1.3.2) devient :

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = [\rho^{(1)}(\vec{r}_1)] \dots [\rho^{(1)}(\vec{r}_n)] \frac{(N!)}{(N-n)! N^{(n)}} C^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n). \quad (1.3.4)$$

En posant :

$$g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{(N!)}{(N-n)! N^{(n)}} C^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n). \quad (1.3.5)$$

on obtient :

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = [\rho^{(1)}(\vec{r}_1)] \dots [\rho^{(1)}(\vec{r}_n)] g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \rho^{(n)} g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n). \quad (1.3.6)$$

Pour  $n = 2$ , la fonction  $g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  est appelée "fonction de distribution radiale". On peut retrouver la fonction de corrélation  $C^{(2)}$  à partir de  $g^{(2)}$ .

Pour  $n = 2$ , la relation (1.3.6) devient :

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^2 g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (1.3.7)$$

$g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv g^{(2)}(r_{12})$  est la fonction de corrélation qui aboutit à  $g(r)$  qui est la fonction de distribution radiale où les forces intercrystallites sont centrales. On

a constaté que, de préférence, on utilise  $g^{(n)}$  plutôt que  $C^{(n)}$ , mais cette dernière peut être trouvée en utilisant l'équation (1.3.5).

#### 1.4 Équation de Born-Green-Yvon dans le cas anisotrope

Pour élaborer la théorie applicable aux systèmes anisotropes. On prend l'équation de départ (1.2.18).

$$-kT\nabla_1 \ln \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \nabla_1 u(r_{12}) + \frac{1}{\rho^3} \int_S \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_3) \rho^{(2)}(\vec{r}_2, \vec{r}_3) \nabla_1 u(r_{13}) d\vec{r}_3. \quad (1.4.1)$$

Pour éviter toute confusion entre les interactions anisotropes et celles des systèmes isotropes, nous introduisons la relation  $\tilde{u}_{ij} = u(r_{ij})/kT$ . L'équation de base (1.4.1) devient à l'aide de la relation (1.3.7) :

$$-\nabla_1 [\ln g_{12} + \tilde{u}_{12}] = \rho \int_S g_{13} g_{23} \nabla_1 \tilde{u}_{13} d\vec{r}_3. \quad (1.4.2)$$

En posant  $n = 1$  dans l'équation (1.2.14), on peut remplacer  $g_{23}$  par  $[g_{23} - 1]$  dans la relation (1.4.2) ce qui nous donne par symétrie que :

$$\rho \int_S g_{13} \nabla_1 \tilde{u}_{13} d\vec{r}_3 = 0. \quad (1.4.3)$$

Ceci implique que l'équation (1.4.2) devient :

$$-\nabla_1 [\ln g_{12} + \tilde{u}_{12}] = \rho \int_S g_{13} [g_{23} - 1] \nabla_1 \tilde{u}_{13} d\vec{r}_3. \quad (1.4.4)$$

Nous multiplions les deux membres de l'équation (1.4.4) par l'opérateur  $\nabla_1$  pour la rendre purement intégrale, on aura :

$$\begin{aligned}\Delta_1[\ln g_{12} + \tilde{u}_{12}] &= -\rho \int_S [g_{23} - 1] \nabla_1 \{g_{13} \nabla_1 \tilde{u}_{13}\} d\vec{r}_3, \\ \Delta_1[\ln g_{12} + \tilde{u}_{12}] &\equiv H_{12} .\end{aligned}\tag{1.4.5}$$

La relation (1.4.5) est une équation de Laplace à deux dimensions qu'on peut résoudre avec les fonctions de Green. À l'annexe I nous trouvons le théorème qui décrit l'équation (1.4.5) sous la forme suivante :

$$\ln g_{12} + \tilde{u}_{12} = (2\pi)^{-1} \int_S \ln[|r_{14}|] H_{14} d\vec{r}_4 .\tag{1.4.6}$$

Où  $H_{12}$  a été remplacé par  $H_{14}$ . On a utilisé un modèle de 4 particules dans laquelle la quatrième est considérée comme point de repère au lieu de la première. Donc on peut trouver les interactions entre la paire 1-2 suivant une direction donnée. L'équation (1.4.6) devient :

$$\ln g_{12} + \tilde{u}_{12} = -(2\pi)^{-1} \rho \int_S [g_{23} - 1] d\vec{r}_3 \int_S \nabla_4 \{g_{43} \nabla_4 \tilde{u}_{43}\} \ln[|r_{14}|] d\vec{r}_4 .\tag{1.4.7}$$

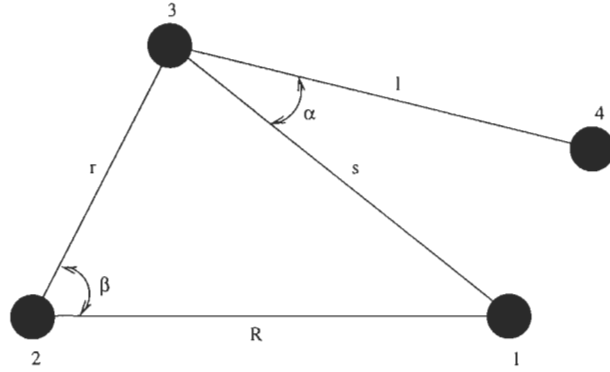
Dans l'équation (1.4.7), la deuxième intégrale est résolue par partie ce qui nous donne :

$$\begin{aligned}\int_S \nabla_4 \{g_{43} \nabla_4 \tilde{u}_{43}\} \ln[|r_{14}|] d\vec{r}_4 &= \\ &= [\{g_{43} \nabla_4 \tilde{u}_{43}\} \ln[|r_{14}|]]_S - \int_S \{g_{43} \nabla_4 \tilde{u}_{43}\} \frac{\vec{r}_{14}}{|r_{14}|^2} d\vec{r}_4 .\end{aligned}\tag{1.4.8}$$

On constate que par symétrie le terme  $[\{g_{43} \nabla_4 \tilde{u}_{43}\} \ln[|r_{14}|]]_S$  est égale à zéro donc l'équation (1.4.7) devient :

$$\ln g_{12} + \tilde{u}_{12} = (2\pi)^{-1} \rho \int_S [g_{23} - 1] d\vec{r}_3 \int_S g_{43} \{ \nabla_4 \tilde{u}_{43} \} \frac{\vec{r}_{14}}{|\vec{r}_{14}|^2} d\vec{r}_4 . \quad (1.4.10)$$

Cette équation intégrale représente l'approximation de BGY à deux dimensions dans le cas anisotrope. La résolution de cette équation présente beaucoup de difficultés, donc on est obligé de prendre l'équation de BGY dans le cas d'interactions isotropes, en mesurant la fonction de corrélation  $g_{ij}$  sur une surface de travail en prenant les mêmes ouvertures et la même direction suivant laquelle les cristallites interagissent.



**Figure 1.1** Notations utilisées  $r, s, R$  et  $l$ , dans l'équation (1.4.10).

### 1.5 Passage au cas isotrope

En se basant sur la figure (1.1), représentant 4 cristallites dans le cas anisotrope, on peut passer directement au cas des interactions isotropes en utilisant l'équation intégrale (1.4.10) en fonction des coordonnées  $r, s, R$  et  $l$ . En effet, on peut écrire que :

$$\nabla_4 \tilde{u}_{43} = \frac{\vec{r}_{34}}{|\vec{r}_{34}|} \tilde{u}'_{43} \quad (1.5.1)$$

Remplaçons maintenant  $\nabla_4 \tilde{u}_{43}$  par sa valeur dans l'équation (1.4.10), nous obtenons :

$$\ln g_{12} + \tilde{u}_{12} = (2\pi)^{-1} \rho \int_S [g_{23} - 1] d\vec{r}_3 \int_S g_{43} \tilde{u}'_{43} \frac{\vec{r}_{34} \cdot \vec{r}_{14}}{|\vec{r}_{34}| |\vec{r}_{14}|^2} d\vec{r}_4 . \quad (1.5.2)$$

Toujours selon la figure (1.1) on déduit les relations suivantes :

$$|\vec{r}_{14}|^2 = l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha, \quad (1.5.3)$$

$$\vec{r}_{34} \cdot \vec{r}_{14} = |\vec{r}_{14}| l \cos \phi, \quad (1.5.4)$$

et

$$\cos \phi = \frac{l - s \cos \alpha}{|\vec{r}_{14}|}. \quad (1.5.5)$$

En combinant les équations (1.5.4) et (1.5.5), nous pouvons écrire :

$$\vec{r}_{34} \cdot \vec{r}_{14} = l(l - s \cos \alpha). \quad (1.5.6)$$

Ainsi l'équation (1.5.2) devient :

$$\ln g_{12} + \tilde{u}_{12} = (2\pi)^{-1} \rho \int_s [g_{23} - 1] d\vec{r}_3 \int_S \frac{g_{43} \tilde{u}'_{43} l(l - s \cos \alpha)}{l(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} d\vec{r}_4 . \quad (1.5.7)$$

Selon la figure (1.1), en coordonnées polaires on a :

$$d\vec{r}_4 = l dl d\alpha . \quad (1.5.8)$$

et

$$d\vec{r}_3 = r dr d\beta . \quad (1.5.9)$$

Nous pouvons donc écrire la relation entre fonction de distribution radiale ( $g(R)$ ) et le potentiel ( $\tilde{u}(R)$ ) sous la forme :

$$\begin{aligned} \ln g(R) + \tilde{u}(R) = & (2\pi)^{-1} \rho \int_S [g(r) - 1] d\vec{r}_3 \int_0^\infty g(l) \tilde{u}'(l) dl \quad \times \\ & \int_0^{2\pi} \frac{(l - s \cos \alpha)}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} l d\alpha. \end{aligned} \quad (1.5.10)$$

La solution de la troisième intégrale de l'équation (1.5.10) est donnée dans l'annexe II, elle est égale à :

$$2\pi \Theta(l - s). \quad (1.5.11)$$

$\Theta$  : est la fonction échelon :

$$\Theta(l - s) = \begin{cases} 1 & \text{si } l > s \\ 0 & \text{si } l < s \end{cases} . \quad (1.5.11)$$

En Remplaçant dans l'équation (1.5.10) l'élément surfacique  $d\vec{r}_3$  par sa valeur dans la première intégrale, et la troisième intégrale par  $2\pi \Theta(l - s)$  on obtient :

$$\ln g(R) + \tilde{u}(R) = \rho \int_0^\infty r [g(r) - 1] dr \int_0^\infty g(l) \tilde{u}'(l) dl \int_0^{2\pi} \Theta(l - s) d\beta . \quad (1.5.12)$$

D'autre part, selon la loi des cosinus, on peut écrire que :

$$s = (R^2 + r^2 - 2rR \cos \beta)^{\frac{1}{2}}. \quad (1.5.13)$$

D'où :

$$\ln g(R) + \tilde{u}(R) =$$

$$\rho \int_0^\infty r[g(r) - 1]dr \int_0^\infty g(l)\tilde{u}'(l)dl \int_0^{2\pi} \Theta[l - (R^2 + r^2 - 2Rr \cos \beta)^{1/2}]d\beta. \quad (1.5.14)$$

La troisième intégrale de l'équation (1.5.14) est différente de zéro, d'après la définition de la fonction  $\Theta$ .  $\Theta = 1$ , si la relation suivante est satisfaite.

$$l > (R^2 + r^2 - 2Rr \cos \beta)^{1/2}. \quad (1.5.15)$$

où :

$$\cos \beta > \frac{R^2 + r^2 - l^2}{2Rr}. \quad (1.5.16)$$

cette dernière inégalité est réalisable si les conditions  $\beta < \sigma$  et  $\beta > 2\pi - \sigma$  sont satisfaites,  $\sigma = \cos^{-1} \frac{R^2 + r^2 - l^2}{2Rr}$ .

Ainsi la troisième intégrale de l'équation (1.5.14) devient :

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \Theta[1 - (R^2 + r^2 - 2Rr \cos \beta)^{1/2}]d\beta &= \int_0^\sigma d\beta + \int_{2\pi-\sigma}^{2\pi} d\beta \\ &= 2 \cos^{-1} \frac{R^2 + r^2 - l^2}{2rR}. \quad (1.5.17) \end{aligned}$$



Avec la relation (1.5.17) l'équation (1.5.14) devient :

$$\ln g(R) + \tilde{u}(R) = 2\rho \int_0^\infty r[g(r) - 1]dr \int_0^\infty g(l)\tilde{u}'(l) \cos^{-1} \frac{R^2 + r^2 - l^2}{2rR} dl. \quad (1.5.18)$$

Les bornes d'intégration sont comprises entre  $|R - l|$  et  $R + l$  sur  $r$ , quand  $l$  passe de 0 à l'infini, ce qui nous donne "

$$\ln g(R) + \tilde{u}(R) = 2\rho \int_0^\infty g(l)\tilde{u}'(l)dl \int_{|R-l|}^{R+l} r[g(r) - 1] \cos^{-1} \frac{R^2 + r^2 - l^2}{2rR} dr. \quad (1.5.19)$$

L'équation (1.5.19) devient l'approximation de BGY à deux dimensions dans le cas isotrope, qui relie le potentiel d'interaction  $u(R)$  à la fonction de distribution  $g(r_{ij})$  trouvée expérimentalement, quand la particule 4 se confond avec la particule 1, c'est à dire  $l = s$ . Chan E.M (1977) a résolue cette équation en appliquant la méthode itérative. La résolution de l'équation (1.5.19) est la suivante :

$$u(R) = -kT \ln g(R) + \rho I_{BGY}(R), \quad (1.5.20)$$

où

$$I_{BGY}(R) = \int_0^\infty g(s)u'(s)K_{BGY}(R,s)ds, \quad (1.5.21)$$

et

$$K_{BGY}(R,s) = -\frac{1}{2} \int_{|R-s|}^{R+s} r[g(r) - 1][\sin^{-1}(Z_1) - \sin^{-1}(Z_2)]dr, \quad (1.5.22)$$

avec

$$Z_1 = \frac{R^2 - (s^2 + r^2)}{2rs}, \quad (1.5.23)$$

$$Z_2 = \frac{(s^2 + r^2)R^2 - (s^2 - r^2)^2}{2rsR^2}. \quad (1.5.24)$$

## CHAPITRE II

### FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE

#### 2.1 Définition

Dans un système fermé de  $N$  particules ponctuelles en équilibre dynamique sur un plan de surface  $S$ , supposons que la densité de particules est si faible qu'on peut les traiter comme un gaz parfait. Quand on observe la configuration de  $n$  particules, la probabilité de trouver une particule 1 dans  $d\vec{r}_1$  est indépendante de la particule 2 dans  $d\vec{r}_2, \dots$ , est indépendante de la particule  $n$  dans  $d\vec{r}_n$  quelque soit la direction considérée.

#### 2.2 Application à un fluide

La densité de probabilité de paire de cristallites  $\rho^{(2)}$  dépend seulement de la distance intercristallites  $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ , puisque les forces sont centrales :

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^{(2)}\vec{r}_{(12)}. \quad (2.2.1)$$

Portant cette relation dans (1.3.7) on aura :

$$g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g^{(2)}\vec{r}_{(12)}. \quad (2.2.2)$$

Mettant  $n = 2$  dans (1.2.6) et en ajoutant la relation (1.3.7) on peut écrire :

$$\rho^2 \int_S \int_S g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = N(N - 1) . \quad (2.2.3)$$

$g^{(2)}$  dépend seulement de  $r_{12}$ , alors (2.2.3) peut s'écrire :

$$\rho \int_S g^{(2)}(r_{12}) d\vec{r}_{12} = N - 1 . \quad (2.2.4)$$

$g^{(2)}$  est la fonction de distribution radiale  $g_{(12)}$  trouvée expérimentalement par des méthodes de diffraction des rayons  $X$  (Eisenstein et Gingrich, 1942; Gingrich, 1943) et la microscopie électronique (Zanghi et al., 1974). Ceci peut être vérifié de la manière suivante, la probabilité qu'un cristallite particulier soit dans  $d\vec{r}_1$  à  $\vec{r}_1$  pendant qu'un autre est dans  $d\vec{r}_2$  à  $\vec{r}_2$  s'écrit :

$$(N - 1)P^{(2)}(r_{12})d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \frac{\rho^2}{N}g^{(2)}(r_{12})d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (2.2.5)$$

Alors quand un cristallite spécifié est fixé à  $\vec{r}_1$ , la probabilité d'observer le deuxième (non spécifié) dans  $d\vec{r}_2$  à  $\vec{r}_2$  est donné par :

$$const \times g^{(2)}(r_{12})d\vec{r}_2. \quad (2.2.6)$$

Intégrant cette relation sur toute la surface  $S$ , on peut évaluer la constante, ce qui s'écrit :

$$const \times \int_S g^{(2)}(r_{12})d\vec{r}_{12} = N - 1. \quad (2.2.7)$$

Tous les cristallites doivent être pris en compte dans l'intégration sur  $S$ , excepté celui fixé à  $\vec{r}_1$ . En comparant les équations (2.2.4) et (2.2.7) on aura :

$$const = \rho. \quad (2.2.8)$$

Ce qui fait que la probabilité d'observer un deuxième cristallite dans  $d\vec{r}_2$  à  $\vec{r}_2$ , quand un cristallite spécifié est à  $\vec{r}_1$ , peut alors s'écrire :

$$\rho g^{(2)}(r_{12})d\vec{r}_{12}. \quad (2.2.9)$$

De l'équation (2.2.9) nous pouvons exprimer le nombre moyen de cristallites à une distance comprise entre  $r$  et  $r + dr$  d'un cristallite spécifié, pris comme origine par :

$$\rho g^{(2)}(r) 2\pi r dr. \quad (2.2.10)$$

L'intégration de cette expression sur toute la surface S, nous donne :

$$\rho \int_S g^{(2)}(r) 2\pi r dr = N - 1. \quad (2.2.11)$$

L'équation (2.2.11) caractérise la fonction de distribution radiale  $g(r)$  mesurée expérimentalement, cette fonction est utilisée dans le cas isotrope.

## CHAPITRE III

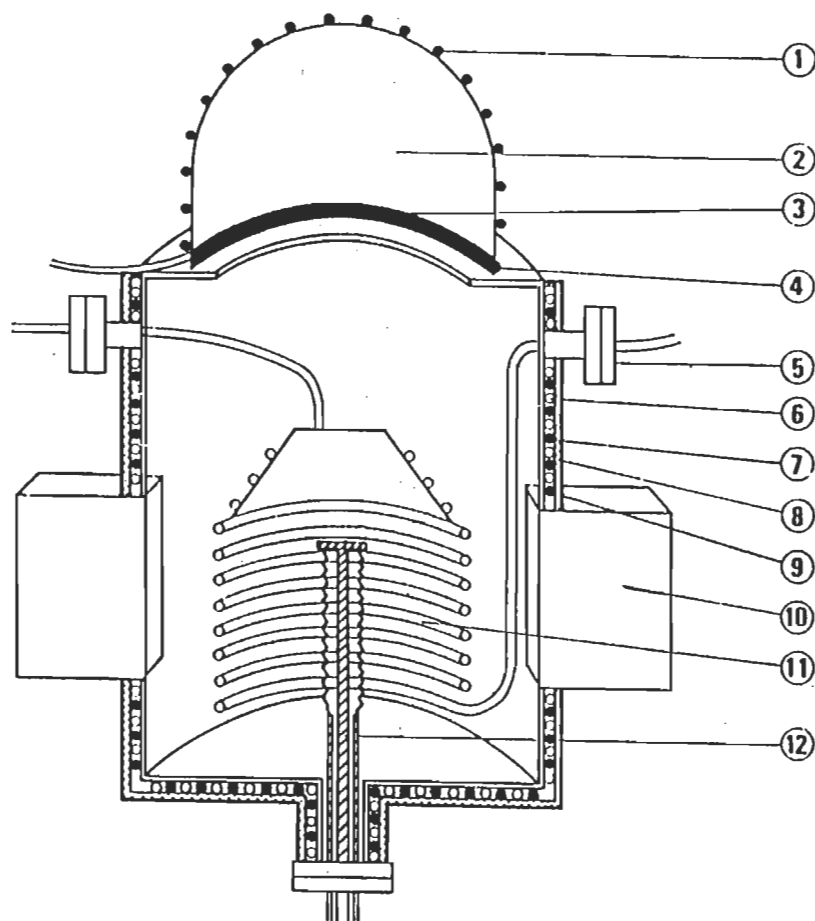
### MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Dans ce chapitre, on nous allons décrire le dispositif expérimental pour la préparation des substrats  $CsCl$ , et la réalisation des dépôts d'Au que nous devons utiliser pour l'étude des interactions entre cristallites composant une couche mince.

#### 3.1 Description et principe de fonctionnement du dispositif utilisé pour les dépôts

Le dispositif expérimental se compose d'un système de pompage ultra-vide et d'une enceinte où sont préparés les substrats  $CsCl$ . Celle-ci est construite autour d'un tube inox de 400mm de diamètre et de 500mm de longueur sur laquelle sont installées sept pompes ioniques. Un sublimateur en titane est installé à l'extrémité inférieure du tube. Une cloche en pyrex dont l'étanchéité est assurée par un joint viton est placée sur la couronne qui constitue la partie supérieure de l'enceinte. Dix brides sont disposées radialement sur la couronne supérieure. Un système de pompage cryogénique constitué par un serpentin d'une longueur de 12m, dans lequel de l'air liquide circule par gravité sert à faire un vide très poussé. L'étuvage de l'ensemble du système est produit par de cordons chauffants allant jusqu'à une température de 250°C; le joint viton est protégé par une circulation d'eau froide qui limite sa température à 150°C. Sur un carrousel sont placés des cristaux, pouvant tourner à la partie supérieure de l'enceinte au niveau des brides. Un index souple sert à entraîner les échantillons dans des positions choisies; un cliveur mécanique commandé de l'extérieur de l'enceinte par un passage de translation, exécute le clivage. Ce clivage est effectué après une mise en température du cristal.

Une cellule Knudsen ayant un pompage ionique indépendant, communique avec l'enceinte principale par un collimateur centré dans l'une des dix brides. Cette cellule permet de faire des dépôts sur différents substrats. À la fin de l'expérience un rail de cuivre reçoit tous les cristaux, un évaporateur de carbone placé en face du rail permet de figer les dépôts.



**Figure 3.1** Enceinte ultra-vide: 1) cordon chauffant; 2) cloche en pyrex; 3) joint viton; 4) circulation d'eau froide; 5) brides réservées au montage expérimental; 6) circulation d'eau froide; 7) cordon chauffant; 8) amiante; 9) tôle d'Al; 10) élément de pompe ionique; 11) serpentín d'air liquide; 12) sublimateur de titane.

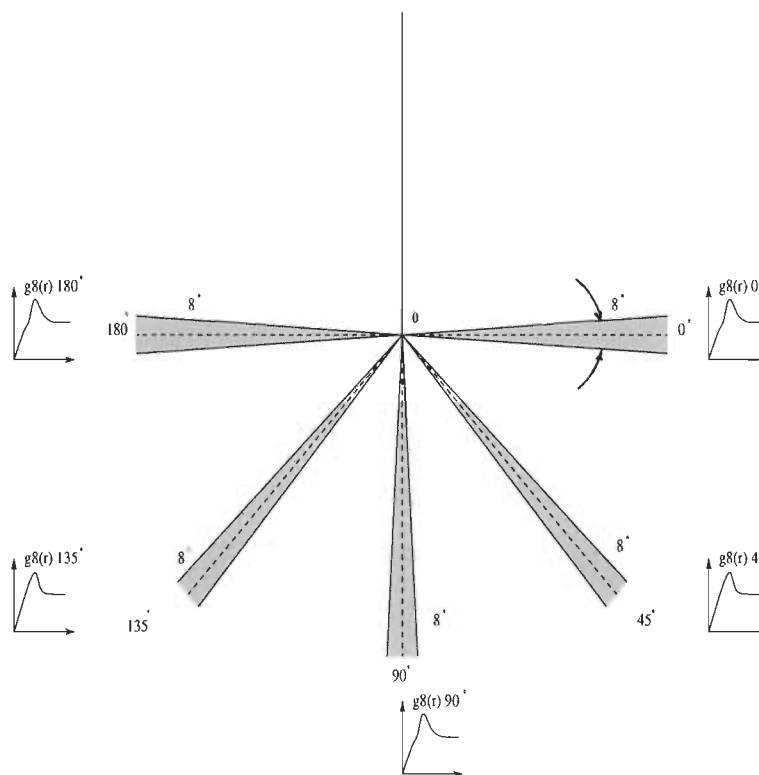
### 3.2 Mesure de la fonction de distribution radiale

L'expérience se déroule dans un système ultra-vide sous une pression résiduelle de  $5 \cdot 10^{-10}$  à  $2 \cdot 10^{-12}$  torr et à la température ambiante. Un cristal ionique de chlorure de césium ( $CsCl$ ) fraîchement clivé, nous donne une surface (100) $CsCl$  quasi-parfaite. Un jet de vapeur d' $Au$  est déposé sur la surface du substrat ( $CsCl$ ), ce jet est incliné de  $30^\circ$  par rapport à la normale du plan de clivage. Une couche de carbone de  $200 \text{ \AA}$  est déposée immédiatement sur le substrat après un recuit à une température  $T_r$  pendant un certain temps  $t_r$  pour mettre en équilibre les cristallites. Par la suite on dissout le substrat  $CsCl$  dans de l'eau distillée et on garde la couche de carbone (réplique de tranfert) pour un examen en microscopie électronique. Pour déterminer la fonction de distribution radiale, on détermine sur une surface de travail d'environ  $10^{-6} \text{ cm}^2$ , les paramètres suivants : la distribution de la taille des cristallites, le facteur de forme et la distance centre à centre des cristallites. Cette surface de travail est obtenue par microscopie électronique avec un agrandissement de 400.000. Les coordonnées  $(x, y)$  des cristallites sont repérées à l'aide d'un système à balayage électronique du plan sur lequel sont enchassés les cristallites. Les informations obtenues sont ensuite traitées par ce système pour déterminer les positions de chaque cristallite. On obtient une mesure expérimentale de la fonction de distribution radiale  $g(r)$  d'une grande précision car les collections considérées sont de l'ordre de 500.000 cristallites.

### 3.3 Notion de cadrans

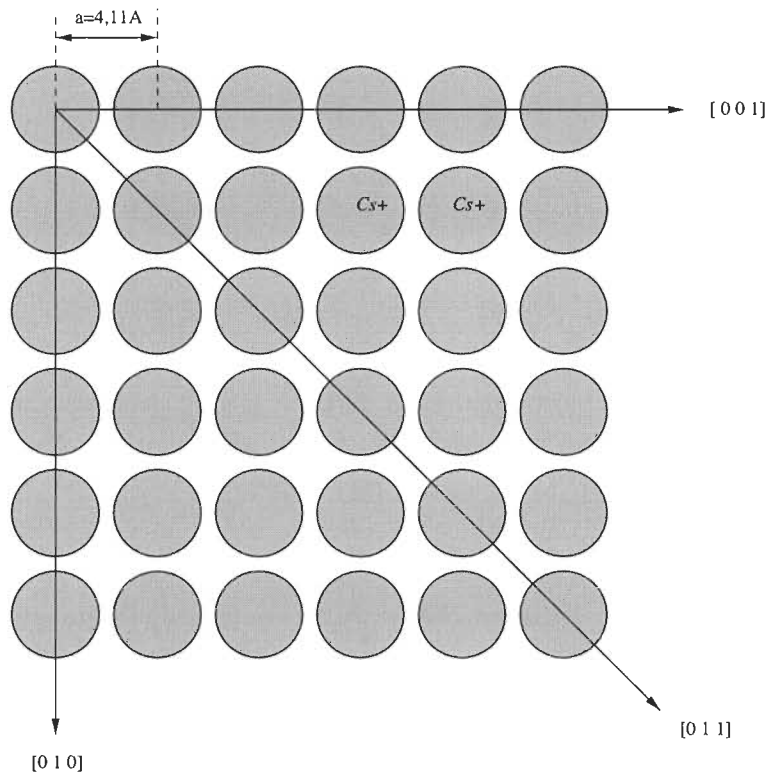
Nous avons décrit au paragraphe (3.2), comment on peut déterminer de façon expérimentale la fonction de distribution radiale  $g(r)$  dans un cas isotrope. On sait qu'on ne peut pas avoir des informations suffisantes sur la nature des interactions intercristallites de paires suivant certaines directions de la fonction de corrélation  $C^{(2)}$ , faute du nombre insuffisant de cristallites sur cette direction. La fonction de corrélation  $C^{(2)}$  joue le même rôle que la fonction de distribution radiale  $g(r)$  mais dans une direction privilégiée. Il nous faut opter pour un compromis entre ces deux fonctions. Nous allons procéder à des ouvertures de  $8^\circ$  sur la surface du substrat (voir fig.3.2), tout en prenant une origine quelconque.

On mesure la fonction de corrélation  $C^{(2)}$ , en compilant dans un histogramme toutes les distances intercrystallites des premiers voisins qui sont dans un cadran de  $8^\circ$  suivant une direction donnée. Etant donné que le chlorure de césium ( $CsCl$ ) est périodique et cristallise dans un réseau cubique centré, on répète tous les  $45^\circ$  la même expérience avec des ouvertures de  $8^\circ$  jusqu'à  $180^\circ$ . Ainsi on a cinq fonctions de distribution radiales, de ces fonctions et de l'équation BGY (1.5.21) dans le cas isotrope, on peut déterminer le potentiel d'interaction entre cristallite qui dépendra nécessairement de la direction suivant laquelle les cristallites interagissent, en supposant que ces interactions intercrystallites de paires sont isotropes dans chaque cadran.

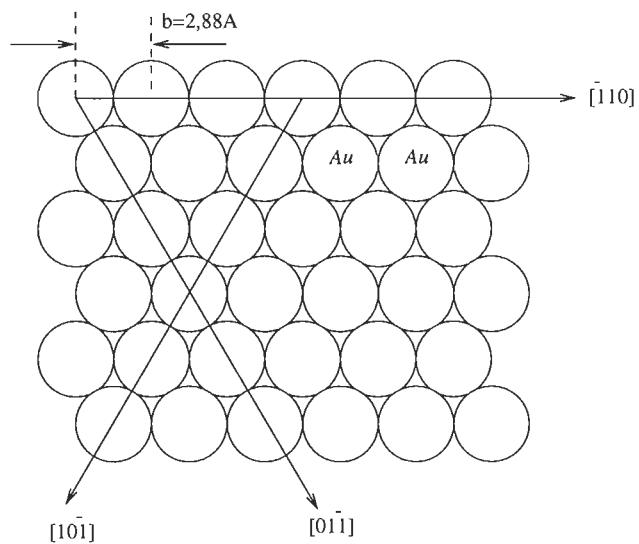


**Figure 3.2** Zones de mesure des fonctions de distribution radiales (ombragées).





**Figure 3.3** Plan de clivage (100)*CsCl* du substrat étudié.



**Figure 3.4** Plan d'accolement (111)*Au* du dépôt.

## CHAPITRE IV

### ANALYSE NUMÉRIQUE

Nous allons vous donner les expressions mathématiques et les procédures numériques utilisées pour trouver le potentiel d'interaction entre cristallites sur le substrat, ainsi que le programme utilisé pour trouver ce potentiel. Les équations ci-dessous, représentent l'approximation de Born-Green-Yvon, à deux dimension dans le cas des interactions isotropes, qui relie le potentiel d'interaction  $u(R)$  à la fonction de distribution radiale  $g(r)$ . Ces équations interdépendantes sont résolues numériquement, en utilisant la méthode itérative pour trouver le potentiel  $u(R)$  à partir des fonctions de distribution radiales  $g(R)$  mesurées expérimentalement.

#### 4.1 Équation de Born-Green-Yvon et évaluation de $K_{BGY}$

$$u(R) = -kT \ln g(R) + \rho I_{BGY}(R) , \quad (4.1.1)$$

$$I_{BGY}(R) = \int_0^\infty g(s)u'(s)K_{BGY}(R,s)ds \quad (4.1.2)$$

$$K_{BGY}(R,s) = -\frac{1}{2} \int_{|R-s|}^{R+s} r[g(r) - 1][\sin^{-1}(Z_1) - \sin^{-1}(Z_2)]dr ; \quad (4.1.3)$$

Les fonction  $Z_1$  et  $Z_2$  sont données par les équations (1.5.23) et (1.5.24) :

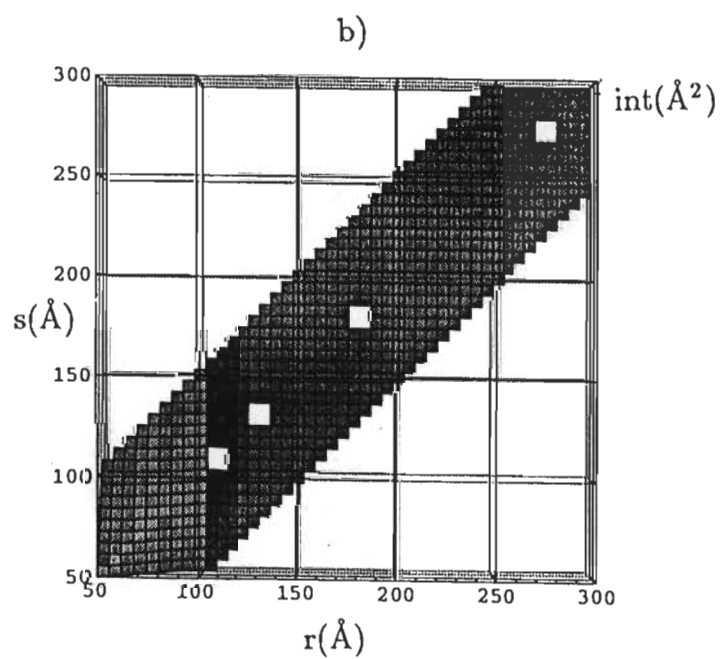
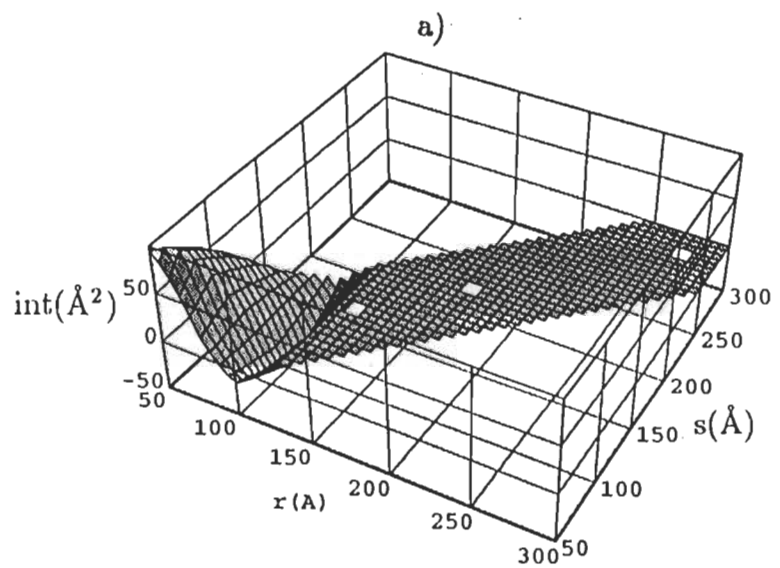
$$Z_1 = \frac{R^2 - (s^2 + r^2)}{2rs} , \quad (4.1.4)$$

$$Z_2 = \frac{R^2 - (s^2 + r^2)R^2 - (s^2 - r^2)^2}{2rsR^2} . \quad (4.1.5)$$

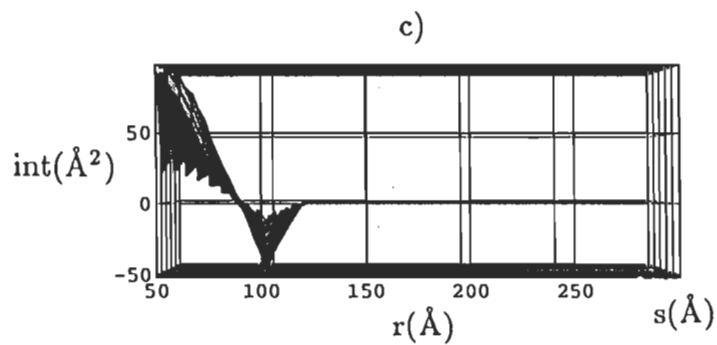
$u(R)$ : potentiel d'interaction entre cristallites,  
 $g(R), g(r), g(s)$ : fonctions de distribution radiales mesurées expérimentalement,  
 $k$ : constante de Boltzman,  
 $T$ : température absolue du substrat lors de la mise en équilibre des cristallites,  
 $\rho$ : densité du dépôt,  
 $R$ : Distance entre deux cristallites,  
 $r$  et  $s$ : coordonnées bipolaires du troisième cristallite (figure 1.1) .

La résolution numérique, pour trouver le potentiel d'interaction entre cristallites, consiste à calculer en premier l'équation (4.1.3) avec ses limites d'intégration.

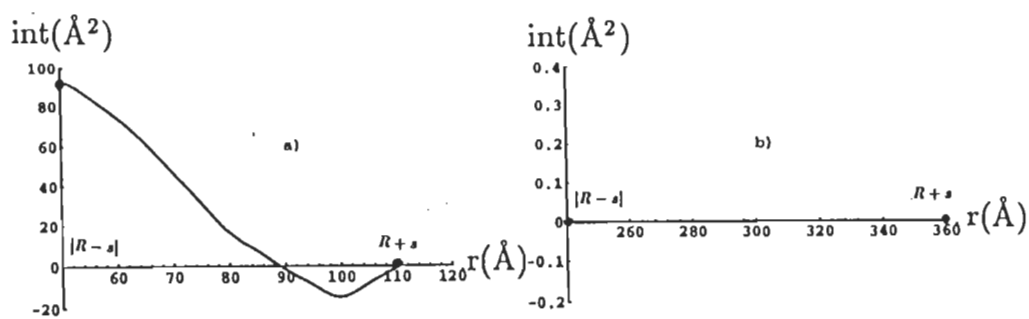
Pour résoudre l'intégrale  $K_{BGY}(R, s)$  qui est évaluée sur  $r$  et qui provient d'un modèle de trois cristallites, on fait une interpolation de la fonction de distribution radiale  $g(r)$ . Il faut souligner que la borne inférieure de l'intégrale doit être :  $|R - s| \geq 50 \text{ \AA}$ , par contre la borne supérieure est toujours égale à  $(R + s)$  et fixée à  $630 \text{ \AA}$ . La valeur de  $50 \text{ \AA}$  est la limite inférieure de mise en contact, elle est aussi le diamètre moyen des cristallites d'*Au* déposés sur le substrat (100)*CsCl* à une température fixée. Le graphique (Figure 4.1 a)) représente la surface générée par l'intégrant de  $K_{BGY}$  d'une fonction de distribution radiale  $g_{80}(180^\circ)$  pour une distance de  $R = 60 \text{ \AA}$  entre les particules 1 et 2 et de  $s = 50 \text{ \AA}$  entre les particules 1 et 3. Les carrés blancs représentant l'absence de points dans les mailles que mathematica n'a pas pu calculer, ceci n'est pas important puisque dans cette plage l'intégrant de  $K_{BGY}$  est nul. Pour ces distances, les bornes d'intégration  $|R - s|$  et  $(R + s)$  sont comprises entre  $50 \text{ \AA}$  et  $110 \text{ \AA}$ , c'est la zone où l'interaction intercristallites est très importante, donc le potentiel est très grand, la troisième particule a peu d'influence sur lui. Par contre, si nous gardons la même valeur de  $R = 60 \text{ \AA}$  et nous augmentons  $s$  à  $300 \text{ \AA}$ , l'intégrant de  $K_{BGY}$  est nul entre  $240 \text{ \AA}$  et  $360 \text{ \AA}$  (Figure 4.2 a) et b)), la troisième particule a peu d'influence sur le potentiel. Si nous reprenons le même calcul en donnant comme valeur à  $R$ ,  $150 \text{ \AA}$  et à  $s$ ,  $50 \text{ \AA}$ , on voit que la surface générée a augmenté par rapport à la précédente. Si  $s = 300 \text{ \AA}$ , l'intégrant de  $K_{BGY}$  est nul, l'influence de la troisième sur le potentiel est importante (Figure 4.4 a) et b)).



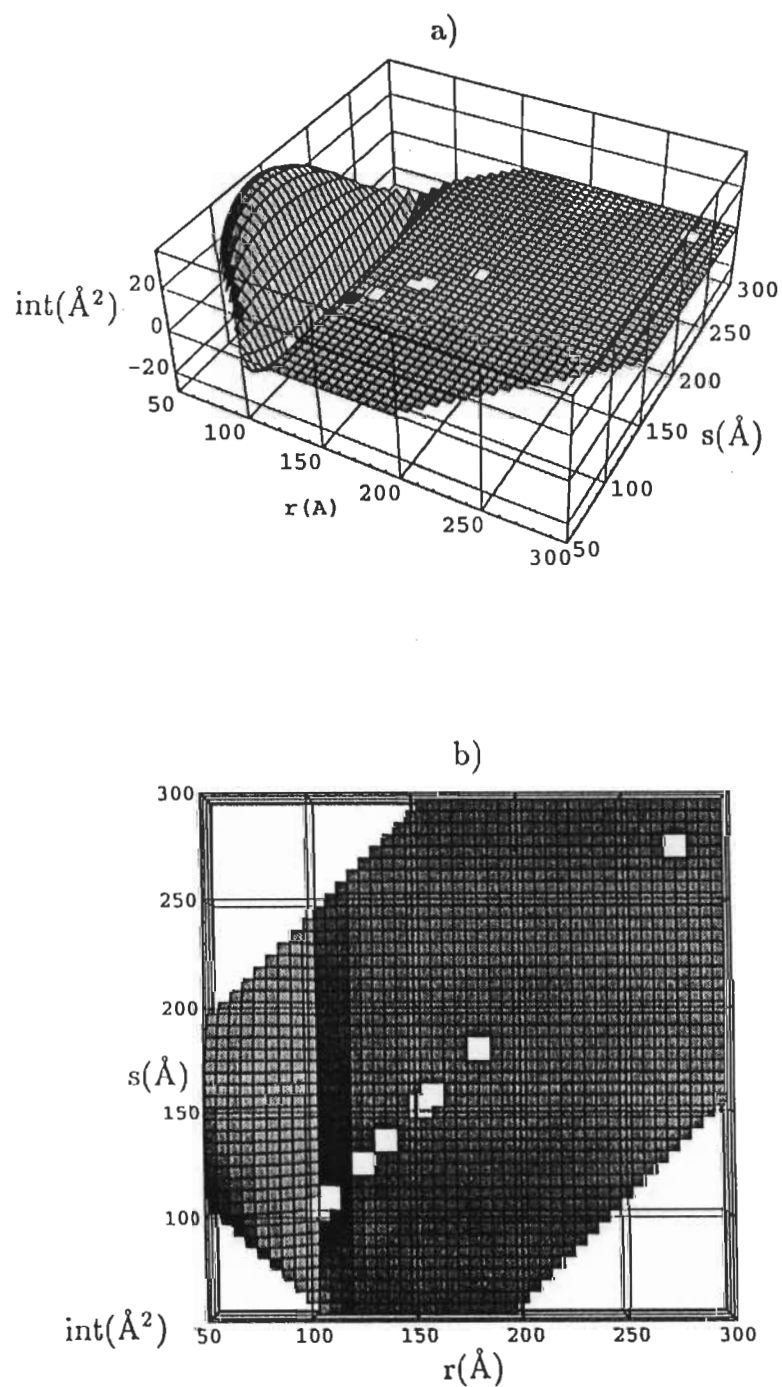
**Figure 4.1** a) et b) Intégrant de  $K_{BGY}$  en fonction de  $s$  et de  $r$  pour une valeur de  $R = 60 \text{ \AA}$ .



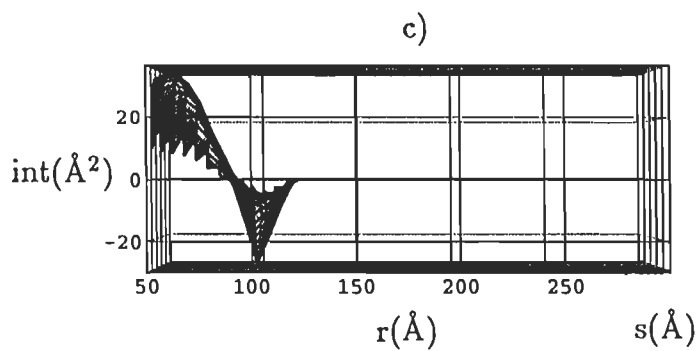
**Figure 4.1** c) Intégrant de  $K_{BGY}$  en fonction de  $s$  et de  $r$  pour une valeur de  $R = 60 \text{ \AA}$ .



**Figure 4.2** Intégrant de  $K_{BGY}$  en fonction de  $r$  : a) pour  $R = 60 \text{ \AA}$  et  $s = 50 \text{ \AA}$ , b) pour  $R = 60 \text{ \AA}$  et  $s = 300 \text{ \AA}$ .



**Figure 4.3** a) et b) Intégrant de  $K_{BGY}$  en fonction de  $s$  et  $r$  pour une valeur de  $R = 150$  Å.



Figures 4.3 c) Intégrant de  $K_{BGY}$  en fonction de  $s$  et  $r$  pour une valeur de  $R = 150 \text{ Å}$ .

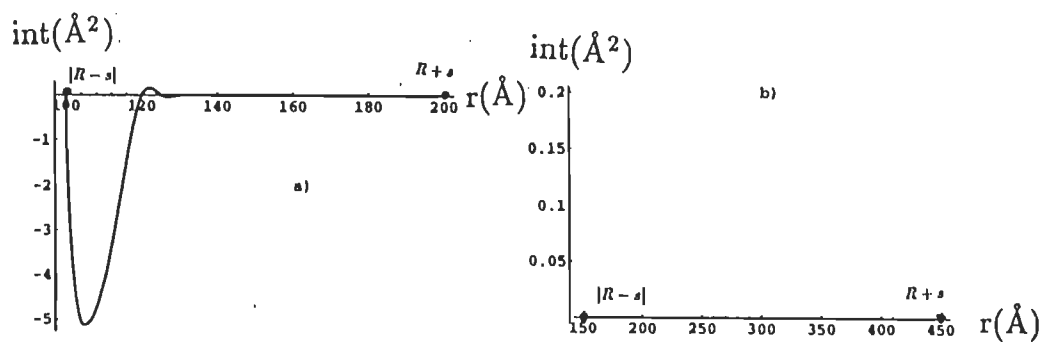
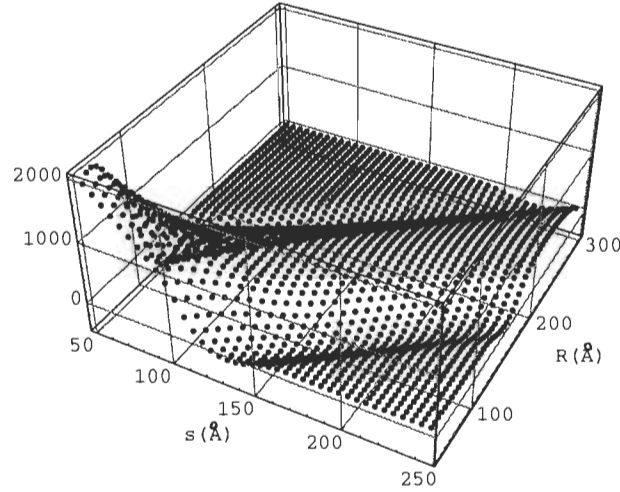


Figure 4.4 Intégrant de  $K_{BGY}$  en fonction de  $r$  : a) pour  $R = 150 \text{ Å}$  et  $s = 50 \text{ Å}$ , b) pour  $R = 150 \text{ Å}$  et  $s = 300 \text{ Å}$ .

## 4.2 Interpolation de $g(r)$ et de $K_{BGY}$

Possédant des données expérimentales d'une grande précision puisque les cristallites sont positionnés sur le substrat à 5 Å près. La méthode consiste à faire une interpolation sur tous les points des cinq fonctions de distribution radiales obtenues expérimentalement (Figure 3.2). Pour avoir une fonction de distribution radiale à partir des données expérimentales de  $g(r)$ , il est très important de choisir l'ordre d'interpolation. On teste cet ordre pour que la fonction  $ig$  soit égale à zéro pour  $R = 50$  Å et voir aussi son comportement sur le potentiel.

Pour la fonction de  $K_{BGY}$  (4.1.3) qui est évaluée numériquement pour chaque couple  $(R, s)$ , on impose les bornes d'intégration  $|R + s| \geq 50$  Å qui est la distance limite de deux cristallites en contact et  $(R + s) = 630$  Å ainsi que l'ordre d'intégration. On varie  $R$  (distance entre les particules 1 et 2) de 51 Å à 301 Å par pas de 1 Å et  $s$  (distance entre 1 et 3) de 50 Å à 300 Å par pas de 5 Å. On a généré beaucoup de points pour la fonction de distribution radiale, c'est la raison pour laquelle une interpolation s'impose. Les résultats obtenus interviennent sur l'intégral de  $I_{BGY}$  qui influence le potentiel correctif  $\rho I_{BGY}$  de l'équation (4.1.1).



**Figure 4.5** Surface générée par  $K_{BGY}$  en fonction de  $R$  et  $s$ .



D'après le graphique tridimensionnel (Figure 4.5) qui nous montre la surface générée par  $K_{BGY}$ , on constate que les interactions intercrystallites sont fortes dans la zone  $|R + s| = 50 \text{ \AA}$  et  $(R + s) = 175 \text{ \AA}$ , c'est cette partie générée qui nous interesse. Par contre  $K_{BGY}$  est nul dans toute la surface restante.

### 4.3 Potentiel d'interaction $u(R)$ entre cristallites

La résolution numérique pour trouver le potentiel  $u(R)$  d'interaction intercrystallite dans chaque cadran de  $8^\circ$ , consiste à calculer en premier l'équation (4.1.3) avec ses limites d'intégration. Pour démarrer le processus d'itération on a besoin d'un potentiel initial. En analysant les différentes valeurs de la densité surfacique de cristallites déposés sur le substrat, on constate que cette dernière est extrêmement faible ( $\rho$  est de l'ordre de  $10^{11}$  cristallites par  $cm^{-2}$ ), donc on peut négliger le potentiel correctif  $\rho I_{BGY}$  dans l'équation (4.1.1), ainsi on détermine le potentiel initial  $u_0(R)$  pour pouvoir commencer le processus d'itération.

$$u_0(R) = -kT \ln[ig(R)] . \quad (4.3.1)$$

(ig : interpolation de g).

On calcule la dérivée du potentiel initial  $u_0(R)$  qu'on introduit dans l'équation (4.1.2), on détermine  $I_{BGY}(R)$  qu'on injecte dans l'équation (4.1.1). Ainsi, pour trouver le potentiel final d'interaction entre cristallites dans chaque cadran de  $8^\circ$ , on itère les deux équations (4.1.2) et (4.1.1) jusqu'à ce que la condition suivante soit satisfaite :

$$\Omega \equiv \sum_{j=1}^N |u_n(R_j) - u_{n-1}(R_j)| < 10^{-4} . \quad (4.3.2)$$

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

## CHAPITRE V

### RÉSULTATS

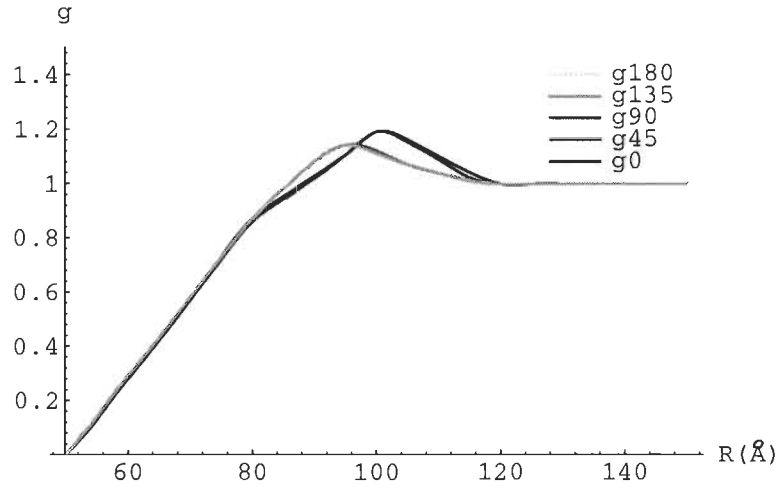
Le but de cette recherche est de mesurer le potentiel  $u(R)$  d'interaction entre cristallites des fonctions de distribution radiales mesurées expérimentalement (tableau 5.1) sur une surface de travail de  $10^{-6}cm^2$ . Ces fonctions vont nous permettre de déterminer si les interactions entre paires de cristallites sont anisotropes.

Le substrat utilisé est le chlorure de césium ( $CsCl$ ) qui appartient à la famille des halogénures alcalins. Le réseau cristallin a un paramètre de maille  $a = 4,11 \text{ \AA}$  avec une liaison ionique entre le chlore ( $Cl^-$ ) et le césium ( $Cs^+$ ), avec des rayons respectifs de  $1,83 \text{ \AA}$  et  $1,62 \text{ \AA}$ . Par contre les cristallites d' $Au$  de rayon  $1,44 \text{ \AA}$  constituant le dépôt sur le substrat présentent des liaisons métalliques et un plan d'arrangement (111) qui perturbent le réseau cristallin du plan (100) $CsCl$  en créant des contraintes qui apparaîtront à l'interface entre les cristallites et le plan, c'est à dire quand deux cristallites s'approchent l'un de l'autre le recouvrement du champ de déformation induit par les cristallites dans le substrat résulte en une force d'interaction répulsive; au fur et à mesure que les cristallites s'approchent, le champ de déformation augmente. Le champ créé par les cristallites suivant la direction (100) est différent de celui qui est créé par les mêmes cristallites suivant la direction (110).

#### 5.1 Fonctions de distribution radiales

Après avoir tracé l'interpolation des cinq fonctions de distribution radiales mesurées expérimentales avec des ouvertures de  $8^\circ$  et par pas de  $8^\circ$  sur tout le plan cartésien, il faut aussi rappeler que l'orientation du substrat par rapport

aux cadrants de  $8^\circ$  est arbitraire. Nous avons constaté qu'il y a effectivement symétrie pour deux groupes de fonction: a)  $g_8(r)0^\circ$ ,  $g_8(r)90^\circ$  et  $g_8(r)180^\circ$  qui sont semblables avec des maximums qui ont les mêmes amplitudes pour  $R = 100$  Å. b)  $g_8(r)45^\circ$  et  $g_8(r)135^\circ$  sont aussi semblables avec des maximums qui ont les mêmes amplitudes pour  $R = 92$  Å. Pour les deux groupes de fonctions, les maximums sont décalés entre eux et ils n'ont pas les mêmes amplitudes (figure 5.1). L'amplitude du premier maximum est lié soit à la densité  $\rho$  (nombre de cristallites par unité de surface) soit au potentiel d'interaction entre cristallites, ceci a été démontré dans les travaux de (Essid.M. 1994). Dans notre cas on a la même densité  $\rho$ , donc nous avons des potentiels intercristallites différents qui peuvent influencer l'amplitude du premier maximum. Nous allons procéder aux calculs des potentiels entre cristallites des cinq fonctions de distribution radiales pour vérifier l'anisotropie du système.



**Figure 5.1** Fonctions de distribution radiales d'une collection de cristallites d'*Au* sur un plan  $(100)CsCl$  pour différents cadrans :  $g_8(r)0^\circ$ ,  $g_8(r)45^\circ$ ,  $g_8(r)90^\circ$ ,  $g_8(r)135^\circ$  et  $g_8(r)180^\circ$ , pour  $\rho = 5,7 \times 10^{11} cm^{-2}$  ;  $T = 373 K$ .

Tableau 5.1

Valeurs expérimentales de la fonction de distribution \*\* dans différents cadrans,  
cas de l' $Au/(100)CsCl$  ( $\bar{d} = 50 \text{ \AA}$  ;  $\rho = 5,7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  ;  $T = 373 \text{ K}$ ).

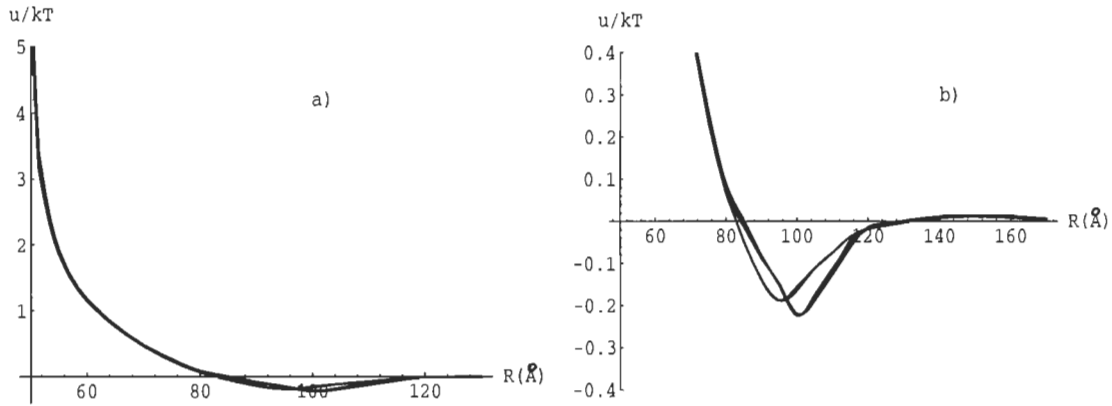
$r^*$ (Å)	$g_8(r)0^\circ$	$g_8(r)45^\circ$	$g_8(r)90^\circ$	$g_8(r)135^\circ$	$g_8(r)180^\circ$
50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
55	0,14	0,14	0,13	0,14	0,14
60	0,29	0,29	0,28	0,29	0,28
65	0,43	0,43	0,42	0,43	0,42
70	0,58	0,58	0,57	0,58	0,57
75	0,73	0,73	0,72	0,73	0,71
80	0,87	0,87	0,86	0,87	0,85
85	0,95	0,98	0,94	0,98	0,93
90	1,03	1,08	1,02	1,08	1,02
95	1,10	1,14	1,10	1,14	1,10
100	1,19	1,12	1,19	1,11	1,19
105	1,16	1,07	1,15	1,07	1,14
110	1,10	1,04	1,09	1,04	1,08
115	1,04	1,01	1,02	1,01	1,03
120	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
125	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
130	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
135	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
140	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
145	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
150	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
155	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
160	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
165	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
170	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
175	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
180	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

\*  $\pm 1 \text{ \AA}$

\*\*  $\pm 0,01$

## 5.2 Potentiels

Après l'analyse numérique, on a obtenu les potentiels finaux des cinq fonction de distribution radiales,  $g_8(r)0^\circ$ ,  $g_8(r)45^\circ$ ,  $g_8(r)90^\circ$ ,  $g_8(r)135^\circ$  et  $g_8(r)180^\circ$ , qui sont représentés sur la figure 5.2.



**Figure 5.2** Potentiels finaux obtenus pour les fonctions de distribution radiales  $g_8(r)0^\circ$ ,  $g_8(r)45^\circ$ ,  $g_8(r)90^\circ$ ,  $g_8(r)135^\circ$  et  $g_8(r)180^\circ$  du tableau 5.1 , pour  $R$  compris entre: a) 50,1 et 130 Å ; b) 64 et 170 Å.

La figure 5.2a nous montre que les potentiel finaux de  $g_8(r)0^\circ$ ,  $g_8(r)90^\circ$  et  $g_8(r)180^\circ$  sont égaux, parceque quelque soit la position où on se trouve, si on se déplace de  $90^\circ$  on aura la même direction, il en est de même pour les potentiels finaux de  $g_8(r)45^\circ$  et  $g_8(r)135^\circ$ . On constate aussi que les potentiels des cinq fonctions de distribution tendent vers zero quand  $R \rightarrow 130$  Å et possèdent une certaine valeur quand  $R = 50$  Å (deux cristallites en contact) dans ce cas, la troisième cristallite n'a aucune influence sur le potentiel d'interaction entre les deux premières cristallites. Sur la figure 5.2b (potentiel entre 64 et 130 Å) on remarque que le puit de potentiel pour les deux groupes de fonctions est décalé à peu près de 5 Å , c'est à dire que pour  $g_8(r)0^\circ$ ,  $g_8(r)90^\circ$  et  $g_8(r)180^\circ$ , il est centré

autour de  $100 \text{ \AA}$  et que par contre, pour  $g_8(r)45^\circ$  et  $g_8(r)135^\circ$ , il est autour de  $95 \text{ \AA}$ . On constate aussi qu'il y a peu de différence quant à la profondeur du puit de potentiel. En effet on retrouve deux groupes de fonctions, c'est pour cette raison que les positions d'équilibre semblent bien refléter la symétrie du substrat.

Dans le tableau 5.2 on a reporté toutes les distances du potentiel minimum  $Ru_{min}(\text{\AA})$ , les profondeurs du puit de potentiel  $u_{min}$  et les hauteurs de la barrière de potentiel  $u_{max}$ .

**Tableau 5.2**

Position ( $Ru_{min}(\text{\AA})$ ), profondeur du trou de potentiel ( $u_{min}(u(R = Ru_{min})/kT)$ ) et hauteur de la barrière de potentiel  $u_{max}(u(R = 50,1 \text{ \AA})/kT)$  pour les différents potentiels obtenus.

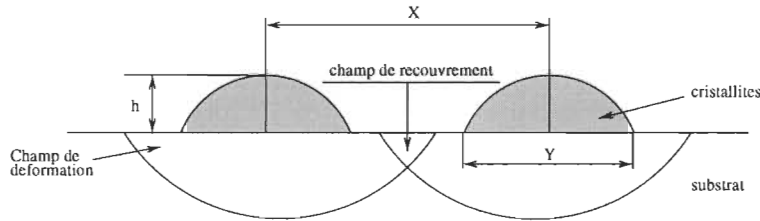
$FDR$	$Ru_{min}(\text{\AA})$	$u_{min}(\frac{u}{kT})$	$u_{max}(\frac{u}{kT})$
$g_8(r)0^\circ$	100,4	-0,222	6,12
$g_8(r)45^\circ$	95,2	-0,190	6,06
$g_8(r)90^\circ$	100,2	-0,225	6,66
$g_8(r)135^\circ$	95,2	-0,190	6,14
$g_8(r)180^\circ$	100,2	-0,225	6,04

Les hauteurs de barrière de potentiel pour  $R = 50,1 \text{ \AA}$  des cinq fonctions de distribution radiales ne sont pas les mêmes, les courbes de potentiel sont indiscernables entre  $50,1 \text{ \AA}$  et  $80 \text{ \AA}$ . Ces différentes barrières de potentiel mettent en évidence l'anisotropie des déformations causées par les cristallites dans le substrat. Le champ de contrainte, qui s'étend au-delà des frontières du cristallite dépend de la direction d'approche des cristallites, au fur et à mesure que les liaisons atomiques entre cristallites et substrat augmentent, le champ de déformation croît par contre si les liaisons sont peu nombreuses, les déformations sont petites. Les différences entre les cinq courbes de potentiels  $u^0$ ,  $u^{45}$ ,  $u^{90}$ ,  $u^{135}$  et  $u^{180}$  sont une conséquence de l'anisotropie du substrat.

### 5.3 Force d'interaction et coefficient d'efficacité à l'acte de coalescence

Le recouvrement de champ de déformation induit par les cristallites dans le substrat résulte en une force d'interaction répulsive entre les cristallites. Cette force est ensuite transmise indirectement aux atomes intérieurs à travers le réseau atomique. Au fur et à mesure que les cristallites s'approchent, le champ de déformation augmente. Cette force est calculée à partir des potentiels d'interaction entre paires de cristallites et s'écrit :

$$F(R) = -\frac{du(R)}{dR} . \quad (5.3.1)$$



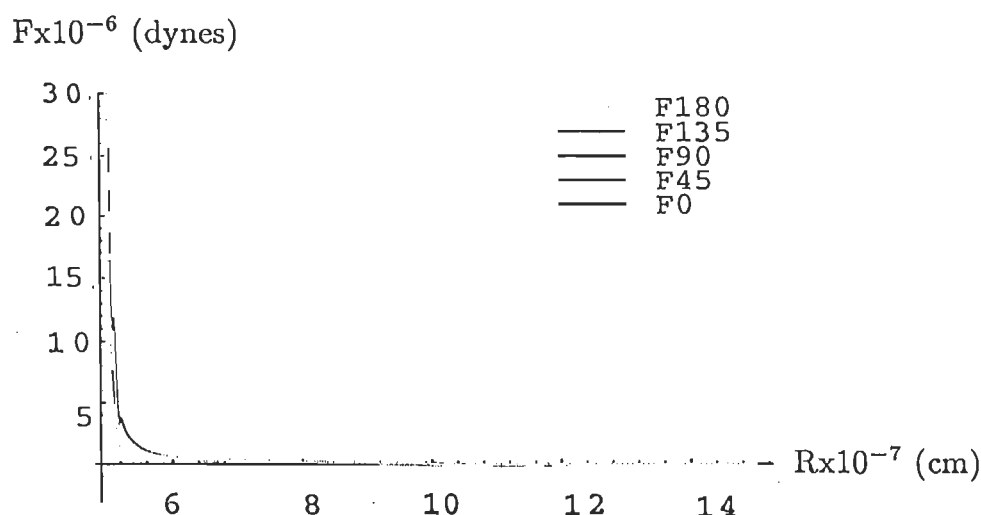
**Figure 5.3.1** Mise en évidence du champ de recouvrement de déformation.

Les résultats des calculs numériques permettent d'exprimer cette force élastique (via le substrat) entre une paire de cristallites unidimensionnelles (modèle de Stoop et Van der Merwe) par une approximation qui permet d'illustrer ce type d'interaction. Cette approximation s'écrit :

$$\frac{F_e}{\mu \cdot a} = \frac{-3 \cdot 10^{-3}}{1 + h^{-3}} \frac{1}{P_0^2} \frac{Y^6}{X^4} \frac{1}{(1 + 1/2d^{-3})} . \quad (5.3.2)$$

$\mu$  : module de cisaillement du dépôt et du substrat,  $a$  : paramètre du réseau cristallin du substrat,  $h$  : nombre de couches élastiques constituant le dépôt,  $P_0$  : misfit,  $P_0 = (a - b)/a$ , avec  $b$  : paramètre du réseau cristallin du dépôt,  $X$  : distances entre les centres de la paire de cristallites,  $Y$  : diamètre des cristallites formant le dépôt et  $d$  : nombre de couches élastiques constituant le substrat.

Pour tracer les forces d'interaction des cinq fonctions de distribution (équation 5.3.1), il nous suffit de dériver les fonctions "Fit" du potentiel d'interaction après son interpolation.

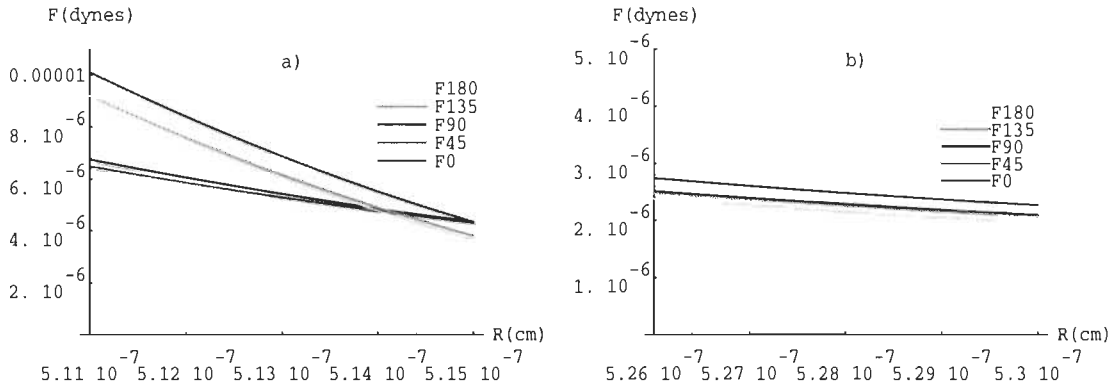


**Figure 5.3.2** Forces d'interaction entre cristallites d'*Au* sur le plan (100)*CsCl* en fonction de  $R$  pour les fonctions de distribution radiales  $g_8(r)0^\circ$ ,  $g_8(r)45^\circ$ ,  $g_8(r)90^\circ$ ,  $g_8(r)135^\circ$  et  $g_8(r)180^\circ$ . (Remarque : les cinq courbes sont confondues compte tenu de l'échelle choisie).

D'après la figure (5.3.2), les forces d'interaction répulsives entre cristallites sont presque superposées, ces forces deviennent nulles à partir de  $12 \times 10^{-7}$  cm. Pour avoir plus d'informations sur ces courbes, on fait deux agrandissements, voir figure 5.3.3, a) et b) . L'un dans un interval compris entre  $5,11 \times 10^{-7}$  cm et  $5,15 \times 10^{-7}$  cm, l'autre entre  $5,26 \times 10^{-7}$  cm et  $5,30 \times 10^{-7}$  cm. On constate que



dans la première région, les forces répulsives sont distinctes, sauf,  $f_{(135)}$  et  $f_{(180)}$  qui sont presque superposées. Au point  $5,15 \times 10^{-7} \text{ cm}$  les forces répulsives  $f_{(0)}$ ,  $f_{(45)}$  et  $f_{(90)}$  sont égales, par contre les forces  $f_{(135)}$  et  $f_{(180)}$  semblent avoir les mêmes valeurs.



**Figure 5.3.3** Forces d'interaction entre cristallites des cinq fonctions de distribution radiales décalées de :  $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $135^\circ$  et  $180^\circ$  par rapport à une direction de  $0^\circ$  prise comme origine: a) entre  $5,11 \times 10^{-7} \text{ cm}$  et  $5,15 \times 10^{-7} \text{ cm}$ ; b) entre  $5,26 \times 10^{-7} \text{ cm}$  et  $5,30 \times 10^{-7} \text{ cm}$ .

Quelle que soit la force répulsive entre cristallites calculée à partir des potentiels, on sait que tous les chocs intercristallites ne peuvent être efficaces. Une barrière d'activation  $\Delta G$  doit être surmontée pendant la période de chocs entre cristallites, pour que la coalescence se fasse. Cette barrière est donnée par la formule suivante :

$$\Delta G = \int_0^\infty F(R) dR . \quad (5.3.3)$$

De cette activation résulte le coefficient d'efficacité à l'acte de coalescence  $\delta$  qui est égale :

$$\delta = \exp \left[ - \frac{\Delta G}{R^* T} \right] , \quad (5.3.4)$$

où  $R^*$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température de mise en équilibre d'une collection de de cristallites.

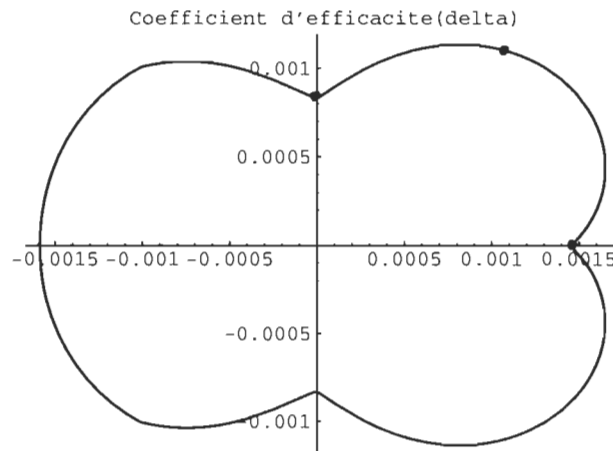
Le coefficient d'efficacité à l'acte de coalescence  $\delta$  est calculé pour les cinq fonctions de distribution pour  $R = 5,01 \times 10^{-7} cm$ , la moyenne de ce coefficient déterminé à partir des forces et des potentiels est de  $1,36 \times 10^{-3}$ , ce qui est très différent de ce que Métois *et al.* (1974) ont trouvé expérimentalement  $\delta = (6 \pm 3) \times 10^{-6}$ .

**Tableau 5.3**

Valeurs de la barrière de potentiel  $\Delta G$  et du coefficient d'efficacité à l'acte de coalescence  $\delta$ , obtenus à l'aide des fonctions de distribution  $g_8(r)0^\circ$ ,  $g_8(r)45^\circ$ ,  $g_8(r)90^\circ$ ,  $g_8(r)135^\circ$  et  $g_8(r)180^\circ$ .

$FDR$	$\Delta G$	$\Delta G^* (Kcalmole^{-1})$	$\delta$
$g_8(r)0^\circ$	$3,36576 \times 10^{-13}$	4,84199	$1,45453 \times 10^{-3}$
$g_8(r)45^\circ$	$3,33322 \times 10^{-13}$	4,79518	$1,54937 \times 10^{-3}$
$g_8(r)90^\circ$	$3,65536 \times 10^{-13}$	5,25862	$0,82906 \times 10^{-3}$
$g_8(r)135^\circ$	$3,37693 \times 10^{-13}$	4,85806	$1,42333 \times 10^{-3}$
$g_8(r)180^\circ$	$3,32135 \times 10^{-13}$	4,77811	$1,58546 \times 10^{-3}$

La figure (5.3.4) nous montre le comportement du coefficient d'efficacité à l'acte de coalescence  $\delta$ . On trouve aussi une symétrie par rapport à l'axe horizontal qui est la direction du point de départ de  $0^\circ$ . Plus  $\delta$  est petit, plus les interactions sont fortes, à  $45^\circ$  par exemple les interactions sont moins fortes dans cette direction, on a plus de chance d'avoir une coalescence.

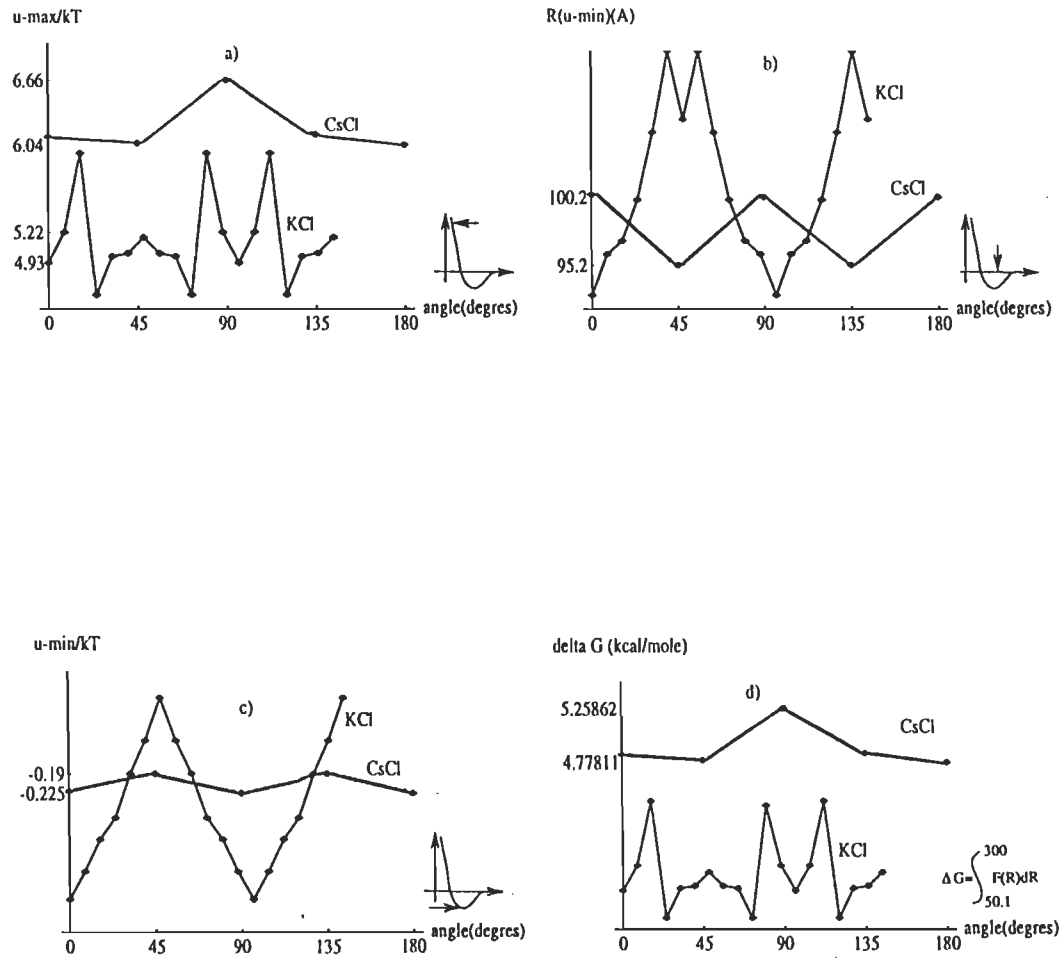


**Figure 5.3.4** Coefficient d'efficacité à l'acte de coalescence en fonction de l'angle d'approche des cristallites.

#### 5.4 Interprétation des résultats

Les graphes tracés (figure 5.3.5) des cinq fonctions de distribution radiales représentent : a) les potentiels maximums  $u_{max}(u/kT)$  pour  $R = 5,01 \times 10^{-7} cm$ , b) les positions des potentiels minimums  $Ru_{min}(cm)$ , c) les potentiels minimums  $u_{min}(u/kT)$  et d) la barrière d'activation  $\Delta G$ , par rapport à l'orientation des cadrants ( $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $135^\circ$  et  $180^\circ$ ). On constate que la barrière d'activation est similaire au potentiel maximum pour  $R = 50,1 \times 10^{-7} cm$ . Cette similitude disparaît au fur et à mesure quand  $R$  augmente. On peut aussi constater qu'il y a un lien entre  $\Delta G$  et  $R(u_{min})(\text{\AA})$  dans l'intervalle  $50,1 \times 10^{-7} cm$  et  $6 \times 10^{-7} cm$  c'est dans cette partie qu'on trouve beaucoup d'interactions entre cristallites (voir figure 5.3.2). Au-delà de  $8 \times 10^{-7} cm$ , même si les courbes présentent un minimum de potentiel, les forces d'interaction deviennent négligeables.

Sur la (figure 5.3.5) on a comparé deux substrats, le chlorure de césium ( $CsCl$ ) et le chlorure de potassium ( $KCl$ ).



**Figure 5.3.5** a) potentiel d'interaction entre cristallites d' $Au$  pour  $R = 50,1 \text{ \AA}$  ( $u_{max}/kT$ ); b) position du minimum de potentiel ( $R(u_{min})$ ); c) valeur du potentiel pour  $R(u_{min})$ ,  $u_{min}/kT$ ; d) barrière d'activation  $\Delta G$  en fonction de l'angle d'approche de deux cristallites.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Les résultats obtenus dans cette recherche mettent en évidence une anisotropie marquée du substrat  $(100)CsCl$  lorsque des cristallites interagissent sur un tel plan. Il en résulte un facteur de réussite à l'acte de coalescence différent suivant la direction azimutale d'approche de ceux-ci. L'anisotropie observée est différente de celle mise en évidence sur des plans de clivage d'halogénures alcalins cristallisant dans un système cubique à faces centrées (Geguzin Y.A. 1974, Guerchi D. 1994, Robado C. 1996, Niboucha R. 1997, Saidi A. 1997). La symétrie observée est la même que l'anisotropie présentée par le substrat  $(100)CsCl$ . Toutes les valeurs obtenues expérimentalement: barrière de potentiel ( $u_{\max}/kT$ ); position d'équilibre du premier voisin  $R_{u-\min}(\text{\AA})$ ; minimum du potentiel d'interaction  $u_{\min}/kT$  et le facteur de réussite à l'acte de coalescence reprennent la même valeur tous les  $90^\circ$ .

Suite à ces résultats expérimentaux il serait utile de continuer une telle étude, mais avec un substrat présentant le même type d'anisotropie ( $CsBr$ ,  $CsI$ ), afin de vérifier la présence d'une anisotropie marquée et différente de celle présentée par les halogénures alcalins cubiques à faces centrées.

## ANNEXE I

### FONCTION DE GREEN

Pour trouver la solution de l'équation (1.4.5) on doit utiliser une fonction auxiliaire, qui s'appelle fonction de Green, elle doit nous mener au théorème suivant.

#### 1.1 Théorème

Posons l'équation de Laplace :

$$(\Delta + c^2)\psi(\vec{r}) = \phi(\vec{r})\psi(\vec{r}) \quad (1.1.1)$$

où  $c$  une constante et supposons que l'on Connaisse une fonction  $G(\vec{r})$  telle que :

$$(\Delta + c^2)G(\vec{r}) = \delta(\vec{r}) \quad (1.1.2)$$

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

$$\psi(\vec{r}) = \psi_o(\vec{r}) + \int G(\vec{r} - \vec{r}')\phi(\vec{r}')\psi(\vec{r}')d\vec{r}' \quad (1.1.3)$$

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

$$(\Delta + c^2)\psi_o(\vec{r}) = 0 \quad (1.1.4)$$

vérifie l'équation (1.1.1).

## 1.2 Solution de l'équation (1.4.5)

L'équation de Laplace (1.4.5) :

$$\begin{aligned}\Delta_1[\ln g_{12} + \tilde{u}_{12}] &= -\rho \int_S [g_{23} - 1] \nabla_1 \{g_{13} \nabla_1 \tilde{u}_{13}\} d\vec{r}_3 \\ &\equiv H_{12}\end{aligned}\tag{1.2.1}$$

a la même forme que l'équation (1.1.1) dans laquelle, on pose :

$$\begin{aligned}c &= 0 \\ \psi(\vec{r}) &\equiv \ln g_{12} + \tilde{u}_{12} \\ \phi(\vec{r})\psi(\vec{r}) &\equiv H_{12} \\ \psi_0(\vec{r}) &\equiv (\ln g_{12} + \tilde{u}_{12})_0\end{aligned}\tag{1.2.2}$$

L'équation (1.1.3) devient :

$$\ln g_{12} + \tilde{u}_{12} = (\ln g_{12} + \tilde{u}_{12})_0 + \int G(\vec{r} - \vec{r}') \phi(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d\vec{r}'\tag{1.2.3}$$

D'après le théorème, toute solution qui satisfait l'équation (1.2.3) sera aussi solution de l'équation (1.2.1). Donc, il faut trouver, le produit  $\phi(\vec{r}')\psi(\vec{r}')$ , ainsi que la forme de la fonction de Green  $G(\vec{r})$ . Dans notre système de référence, la position des particules dans le plan, implique la correspondance suivante  $\vec{r} = \vec{r}_1$ ,  $\vec{r}' = \vec{r}_4$ . On obtient donc :

$$H_{14} \equiv -\rho \int_S [g_{23} - 1] \nabla_4 \{g_{43} \nabla_4 \tilde{u}_{43}\} d\vec{r}_3 = \phi(\vec{r}') \psi(\vec{r}')\tag{1.2.4}$$

Maintenant, il faut d'abord trouver la valeur de  $\psi_0(\vec{r})$ . Pour résoudre l'équation BGY (1.5.19) on utilise le processus d'itération dans laquelle on prend comme potentiel de départ  $(u_{12})_0 = -kT \ln g_{12}$ , si on néglige l'effet de la troisième particule sur la paire 1-2 pour ce premier potentiel, on aura :

$$\psi_0(\vec{r}) = (\ln g_{12} + \tilde{u}_{12})_0 = 0 \quad (1.2.5)$$

La fonction de Green  $G(\vec{r} - \vec{r}') \equiv G_{14}$  correspondant à l'opérateur  $(\Delta + c^2)$ , possède trois formes conventionnelles qui sont :

$$\begin{aligned} G_{14} &= (2\pi)^{-1} \ln(|r_{14}|) \\ G_{14} &= -(2\pi)^{-1} \ln(|r_{14}|) \\ G_{14} &= 2 \ln(|r_{14}|) \end{aligned} \quad (1.2.6)$$

Pour trouver une meilleure solution au problème, Kappus (1978) a utilisé la première fonction de Green de (1.2.6). D'après son choix, nous pouvons écrire :

$$\ln g_{12} + \tilde{u}_{12} = (2\pi)^{-1} \int_S \ln(r_{14}) H_{14} d\vec{r}_4 \quad (1.2.7)$$

La relation (1.2.7) vérifie l'équation (1.2.3) et par conséquent le théorème précédent prescrit que la relation (1.2.7) vérifie aussi l'équation (1.2.1).



## ANNEXE II

### SOLUTION DE L'INTÉGRALE $I$

#### 2.1 Résolution de l'intégrale $I$

La résolution de la troisième intégrale de l'équation (1.5.10, page 20). Nous donne :

$$I = \int_0^{2\pi} \frac{l(l - s \cos \alpha)}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} d\alpha . \quad (2.1.1)$$

Pour avoir plus de facilité à calculer cette intégrale, nous avons opté pour un changement de bornes d'intégration de 0 à  $\pi$  au lieu de 0 à  $2\pi$ , nous obtenons alors deux intégrales distinctes :

$$I = \int_0^{\pi} \frac{l(l - s \cos \alpha)}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} d\alpha + \int_{\pi}^{2\pi} \frac{l(l - s \cos \alpha)}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} d\alpha . \quad (2.1.2)$$

Utilisant maintenant les changements de variables pour la dernière intégrale (2.1.2) avec ce qui suit :

$$\left. \begin{array}{l} \alpha' = \alpha - \pi \\ \alpha = \alpha' + \pi \end{array} \right\} \text{ donc } \left\{ \begin{array}{ll} \alpha = \pi & \rightarrow \alpha' = 0 , \\ \alpha = 2\pi & \rightarrow \alpha' = \pi . \end{array} \right. \quad (2.1.3)$$

Alors l'équation (2.1.2) devient :

$$\begin{aligned}
 I = & \int_0^\pi \frac{l(l - s \cos \alpha)}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} d\alpha \\
 & + \int_0^\pi \frac{l(l - s \cos(\alpha' + \pi))}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos(\alpha' + \pi))} d(\alpha' + \pi) .
 \end{aligned} \tag{2.1.4}$$

On continue avec un autre changement de variable  $\alpha' = \alpha$  pour la deuxième intégrale de (2.1.4). Après simplification on aura :

$$I = \int_0^\pi \frac{l(l - s \cos \alpha)}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} d\alpha + \int_0^\pi \frac{l(l + s \cos \alpha)}{(l^2 + s^2 + 2ls \cos \alpha)} d\alpha . \tag{2.1.5}$$

La relation (2.1.5) a deux intégrales qui ont les mêmes bornes d'intégration, en séparant ces intégrales, nous obtenons :

$$\begin{aligned}
 I = & \int_0^\pi \frac{l^2 d\alpha}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} + \int_0^\pi \frac{l^2 d\alpha}{(l^2 + s^2 + 2ls \cos \alpha)} + \\
 & + \int_0^\pi \frac{ls \cos \alpha d\alpha}{(l^2 + s^2 + 2ls \cos \alpha)} - \int_0^\pi \frac{ls \cos \alpha d\alpha}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} .
 \end{aligned} \tag{2.1.6}$$

Pour faciliter la résolution des quatres intégrales obtenues en (2.1.6) nous posons  $A = (l^2 + s^2/2ls)$ , on aura :

$$\begin{aligned}
 I = & \frac{l}{2s} \int_0^\pi \frac{d\alpha}{A - \cos \alpha} + \frac{l}{2s} \int_0^\pi \frac{d\alpha}{A + \cos \alpha} + \\
 & + \frac{1}{2} \int_0^\pi \frac{\cos \alpha d\alpha}{A + \cos \alpha} - \frac{1}{2} \int_0^\pi \frac{\cos \alpha d\alpha}{A - \cos \alpha} .
 \end{aligned}
 \tag{2.1.7}$$

Utilisant un autre changement de variable pour toutes les intégrales de la relation (2.1.7), en posant  $t = \tan(\alpha/2)$ . Les bornes deviennent :

$$\begin{aligned}
 \alpha = 0 & \rightarrow t = 0 , \\
 \alpha = \pi & \rightarrow t = \infty .
 \end{aligned}
 \tag{2.1.8}$$

Avec les deux identités trigonométriques suivantes :

$$\begin{aligned}
 1 + \tan^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) &= \frac{1}{\cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)} , \\
 1 + \cos \alpha &= 2 \cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) .
 \end{aligned}
 \tag{2.1.9}$$

Alors  $\cos \alpha$  et  $d\alpha$  seront égales à :

$$\begin{aligned} d\alpha &= 2 \cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) , \\ &= 2(1+t^2)^{-1} dt , \end{aligned} \tag{2.1.10}$$

$$\begin{aligned} \cos \alpha &= 2(1+t^2)^{-1} - 1 , \\ &= \frac{1-t^2}{1+t^2} . \end{aligned}$$

Avec les bornes d'intégration (2.1.8) et les relations (2.1.10) l'intégrale principale  $I$  aura l'allure suivante :

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2s} \int_0^\infty \frac{2l(1+t^2)^{-1} dt}{A - \left[\frac{1-t^2}{1+t^2}\right]} + \frac{1}{2s} \int_0^\infty \frac{2l(1+t^2)^{-1} dt}{A + \left[\frac{1-t^2}{1+t^2}\right]} + \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{\left[\frac{1-t^2}{1+t^2}\right] 2(1+t^2)^{-1} dt}{A + \left[\frac{1-t^2}{1+t^2}\right]} - \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{\left[\frac{1-t^2}{1+t^2}\right] 2(1+t^2)^{-1} dt}{A - \left[\frac{1-t^2}{1+t^2}\right]} , \end{aligned} \tag{2.1.11}$$

Après simplification, nous obtenons :

$$\begin{aligned} I &= \frac{l}{s} \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)A - (1-t^2)} + \frac{l}{s} \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)A + (1-t^2)} + \\ &\quad + \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)[A(1+t^2) + (1-t^2)]} - \int_0^\infty \frac{t^2 dt}{(1+t^2)[A(1+t^2) + (1-t^2)]} \\ &\quad - \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)[A(1+t^2) - (1-t^2)]} + \int_0^\infty \frac{t^2 dt}{(1+t^2)[A(1+t^2) - (1-t^2)]} . \end{aligned} \tag{2.1.12}$$

En réaménageant le dénominateur de chaque intégrale de la relation (2.1.12), nous obtenons :

$$\begin{aligned}
 I = & \frac{l}{s} \int_0^\infty \frac{dt}{(A-1) + (A+1)t^2} + \frac{l}{s} \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2} + \\
 & + \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)[(A+1) + (A-1)t^2]} - \int_0^\infty \frac{t^2 dt}{(1+t^2)[(A+1) + (A-1)t^2]} \\
 & - \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)[(A-1) + (A+1)t^2]} + \int_0^\infty \frac{t^2 dt}{(1+t^2)[(A-1) + (A+1)t^2]} .
 \end{aligned} \tag{2.1.13}$$

En observant l'équation principale  $I$  (2.1.13), on a constaté que les quatres dernières intégrales nécessitent un développement plus poussé, pour qu'elles aient une forme semblable aux deux premières intégrales. En utilisant les fractions partielles, on peut obtenir :

$$\begin{aligned}
 & \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)[(A+1) + (A-1)t^2]} \\
 & = \int_0^\infty \left[ \frac{a}{(1+t^2)} + \frac{b}{(A+1) + (A-1)t^2} \right] dt .
 \end{aligned} \tag{2.1.14}$$

En simplifiant l'équation (2.1.14) et en mettant les termes des deux intégrales au même dénominateur, on aura :

$$1 = a [(A+1) + (A-1)t^2] + b (1+t^2) . \tag{2.1.15}$$

Maintenant, on peut facilement calculer les coefficients  $a$  et  $b$ , du polynôme (2.1.15) :

$$\begin{aligned} 1 &= a(A+1) + b, \\ 0 &= a(A-1) + b. \end{aligned} \tag{2.1.16}$$

Retournant à l'équation (2.1.14) pour écrire :

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)[(A+1) + (A-1)t^2]} \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)} + \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2} \\ &\quad - \frac{A}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2}. \end{aligned} \tag{2.1.17}$$

On utilise la même procédure pour le calcul des intégrales qui ont  $t^2$  au numérateur. Additionnant et soustrayant le nombre 1 à ce même numérateur, on aura :

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty \frac{t^2 dt}{(1+t^2)[(A+1) + (A-1)t^2]} \\ &= \int_0^\infty \frac{((t^2+1)-1)dt}{(1+t^2)[(A+1) + (A-1)t^2]}, \\ &= \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2} - \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)[(A+1) + (A-1)t^2]}, \\ &= \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2} - \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)}, \\ &\quad - \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2} + \frac{A}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2}. \end{aligned} \tag{2.1.18}$$

En simplifiant toutes les intégrales de l'équation (2.1.13), l'intégrale principale  $I$  devient :

$$\begin{aligned}
I = & \frac{l}{s} \int_0^\infty \frac{dt}{(A-1) + (A+1)t^2} + \frac{l}{s} \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2} \\
& + \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)} + \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2} \\
& - \frac{A}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2} - \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2} \\
& + \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)} + \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2} \\
& - \frac{A}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2} + \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)} \\
& - \frac{A}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(A-1) + (A+1)t^2} - \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(A-1) + (A+1)t^2} \\
& + \int_0^\infty \frac{dt}{(A-1) + (A+1)t^2} + \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)} \\
& - \frac{A}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(A-1) + (A+1)t^2} - \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(A-1) + (A+1)t^2} \quad .
\end{aligned}
\tag{2.1.19}$$

Les seize intégrales trouvées dans la relation (2.1.19) se réduisent à cinq intégrales  $I_1, I_2, I_3, I_4$  et  $I_5$ , ce qui nous donne :

$$\begin{aligned}
I = & \frac{l}{s} \left[ \underbrace{\int_0^\infty \frac{dt}{(A-1) + (A+1)t^2}}_{I_1} + \underbrace{\int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2}}_{I_2} \right] \\
& - A \left[ \underbrace{\int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2}}_{I_3} + \underbrace{\int_0^\infty \frac{dt}{(A-1) + (A+1)t^2}}_{I_4} \right] \quad (2.1.20) \\
& + 2 \underbrace{\int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)}}_{I_5} ;
\end{aligned}$$

les cinq intégrales ont la forme suivante :

$$\int \frac{dt}{a^2 + t^2} = \frac{1}{a} \tan^{-1}(t/a) , \quad (2.1.21)$$

Cela nous aide à calculer les intégrales de la relation (2.1.20) :

$$I_1 = I_2 = I_3 = I_4 = \frac{\pi}{2} (A^2 - 1)^{-1/2} , \quad (2.1.22)$$

$$I_5 = \frac{\pi}{2} ,$$

et,

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



$$\begin{aligned}
&= 2\pi \left[ \frac{l-s}{2|l-s|} + \frac{1}{2} \right] , \\
&= 2\pi \Theta(l-s) ,
\end{aligned}
\tag{2.1.23}$$

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

$$\Theta(l-s) = \begin{cases} 1 & \text{si } l > s , \\ 0 & \text{si } l < s . \end{cases}
\tag{2.1.24}$$

## ANNEXE III

### PROGRAMMES ET RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Calcul de  $K_{BGY}$  pour la fonction  $g_8(r)0^\circ$

---

```
<<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 fonction "res" est l'intégrant de l'équation (1.5.23). Elle est activée lorsqu'on fait appel au fichier "progK0" avec la commande <<. L'interprétation de la fonction "res" en langage Mathematica est :

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

avec

$$\text{ig0} = \text{Interpolation}[\text{d0}, \text{InterpolationOrder} \rightarrow 7][r];$$

où "d0" représente les données de la fonction de distribution radiale  $g_8(r)0^\circ$  ( voir tableau.5.1).

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

$R$	$s$	$K$
51	50	1837.752805554616
	55	1938.613243805968
	60	1947.129104133355
	65	1883.875017941343
	70	1765.697521074805
	75	1602.074466527182
	80	1400.594791816674
	85	1173.902586818449
	90	928.904969596684
	95	669.9216881423631
	100	391.7864814712731
	105	71.47726500342492
	110	-175.6533986717206
	115	-348.1904372504098
	120	-454.8094466569721
	125	-503.3588132304934
	130	-499.8685940125567
	135	-457.3423963830501
	140	-386.0858188707637
	145	-293.2223768093987
	150	-186.245429161588
	155	-92.0184906343083
	160	-32.72659883749726
	165	-5.391232862444908
	170	0.3173973946515069
	175	-0.1001391716851691
	180	0.03113835542680561
	185	0.000957427628716738
	190	0
	195	0
	200	0
	205	0
	210	0
	215	0
	220	0
	225	0.
	230	0.
	235	0.
	240	0.
	245	0.
	250	0.
	255	0.
	260	0.
	265	0.
	270	0.
	275	0.
	280	0.
	285	0.
	290	0.
	295	0.
	300	0.

...

Calcul du poentiel initial à l'aide du potentiel de départ "pot\*" 

---

```
<<K0;
<<g0;
$RecursionLimit=50
AppendTo[$Echo,"stdout"];
Do[k=K[[x]];z[x+50]=k[[2]],{x,1,201,1}];
derive=D[pot,r];
po1=Table[{R,
  Clear[r];
  Print[R];
  k1=z[R];
  y=Interpolation[k1][r];
  i=derive y ig0;
  i1=NIntegrate[i,{r,51,300},WorkingPrecision->10,
    AccuracyGoal->1,PrecisionGoal->4];
  r=R;
  x=-Log[ig0] + 5.710-5 i1},
  {R,51,250,1}];
Save["potsg0", po1];
Quit
```

---

\* pot=  $(8.214147884 \times 10^9)/r^8 + (2.124835443 \times 10^{11})/r^7 + (3.457974155 \times 10^{12})/r^6 - (1.587409230 \times 10^{11})/r^5 + (2.596013619 \times 10^9)/r^4 - (1.724422916 \times 10^7)/r^3 + (36889.697061623)/r^2;$

Potentiel initial  $\rightarrow$  po1

$R$	po1	$R$	po1 (suite)
51	3.9246	102	-0.2190
52	3.0339	103	-0.2117
53	2.5105	104	-0.2013
54	2.1511	105	-0.1889
55	1.8854	106	-0.1772
56	1.6795	107	-0.1650
57	1.5142	108	-0.1526
58	1.3774	109	-0.1400
59	1.2611	110	-0.1274
60	1.1595	111	-0.1142
61	1.0686	112	-0.1010
62	0.9858	113	-0.0880
63	0.9088	114	-0.0753
64	0.8365	115	-0.0631
65	0.7680	116	-0.0511
66	0.7028	117	-0.0402
67	0.6407	118	-0.0306
68	0.5814	119	-0.0226
69	0.5250	120	-0.0165
70	0.4715	121	-0.0129
71	0.4218	122	-0.0109
72	0.3745	123	-0.0102
73	0.3293	124	-0.0101
74	0.2860	125	-0.0103
75	0.2446	126	-0.0096
76	0.2038	127	-0.0088
77	0.1657	128	-0.0077
78	0.1309	129	-0.0065
79	0.0998	130	-0.0052
80	0.0727	131	-0.0042
81	0.0513	132	-0.0034
82	0.0331	133	-0.0026
83	0.0172	134	-0.0019
84	0.0026	135	-0.0012
85	-0.0113	136	-0.0005
86	-0.027	137	0.0001
87	-0.0429	138	0.0007
88	-0.0584	139	0.0013
89	-0.0734	140	0.0018
90	-0.0877	141	0.0024
91	-0.0991	142	0.0028
92	-0.1103	143	0.0033
93	-0.1220	144	0.0037
94	-0.1346	145	0.0041
95	-0.1485	146	0.0045
96	-0.1662	147	0.0048
97	-0.1838	148	0.0051
98	-0.1997	149	0.0054
99	-0.2126	150	0.0057
100	-0.2214	151	0.0059
101	-0.2225	...	...

Itérations successives\*

---

```

<<K0;
<<g0;
<<potsg0;
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] + 5.7 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< 10-4,Quit[]];
Clear[r];
pe=po2;

```

---

\* Cet exemple est donné pour  $\epsilon < 10^{-4}$

```

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] + 5.7 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< 10-4,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[ig] + 5.7 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< 10-4,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[ig] + 5.7 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< 10-4,Quit[]];

```



Deuxième itération  $\rightarrow$  po2

$R$	po2	$R$	po2 (suite)
51	3.9020	102	-0.2189
52	3.0121	103	-0.2115
53	2.4896	104	-0.2011
54	2.1311	105	-0.1886
55	1.8662	106	-0.1769
56	1.6611	107	-0.1646
57	1.4967	108	-0.1523
58	1.3607	109	-0.1398
59	1.2452	110	-0.1271
60	1.1444	111	-0.1139
61	1.0544	112	-0.1006
62	0.9722	113	-0.0875
63	0.8960	114	-0.0747
64	0.8244	115	-0.0623
65	0.7566	116	-0.0501
66	0.6920	117	-0.0389
67	0.6305	118	-0.0291
68	0.5718	119	-0.0208
69	0.5160	120	-0.0143
70	0.4630	121	-0.0104
71	0.4138	122	-0.0080
72	0.3670	123	-0.0068
73	0.3222	124	-0.0063
74	0.2794	125	-0.0060
75	0.2384	126	-0.0050
76	0.1980	127	-0.0037
77	0.1603	128	-0.0021
78	0.1258	129	-0.0005
79	0.0951	130	0.0012
80	0.0683	131	0.0025
81	0.0473	132	0.0038
82	0.0294	133	0.0050
83	0.0137	134	0.0061
84	-0.0004	135	0.0071
85	-0.0141	136	0.0081
86	-0.0297	137	0.0090
87	-0.0452	138	0.0098
88	-0.0605	139	0.0106
89	-0.0753	140	0.0114
90	-0.0894	141	0.0120
91	-0.1005	142	0.0126
92	-0.1362	143	0.0132
93	-0.1230	144	0.0136
94	-0.1355	145	0.0141
95	-0.1492	146	0.0144
96	-0.1668	147	0.0147
97	-0.1842	148	0.0149
98	-0.2000	149	0.0151
99	-0.2128	150	0.0152
100	-0.2215	151	0.0152
101	-0.2225	...	...

sdp = 1.051858

Troisième itération  $\rightarrow$  po3

$R$	po3	$R$	po3 (suite)
51	3.9024	102	-0.2180
52	3.0125	103	-0.2106
53	2.4900	104	-0.2002
54	2.1315	105	-0.1878
55	1.8666	106	-0.1761
56	1.6616	107	-0.1640
57	1.4971	108	-0.1517
58	1.3612	109	-0.1390
59	1.2457	110	-0.1264
60	1.1449	111	-0.1132
61	1.0549	112	-0.1000
62	0.9728	113	-0.0869
63	0.8966	114	-0.0741
64	0.8250	115	-0.0617
65	0.7572	116	-0.0496
66	0.6927	117	-0.0384
67	0.6311	118	-0.0286
68	0.5725	119	-0.0204
69	0.5167	120	-0.0139
70	0.4637	121	-0.0100
71	0.4145	122	-0.0077
72	0.3677	123	-0.0065
73	0.3230	124	-0.0060
74	0.2802	125	-0.0058
75	0.2392	126	-0.0047
76	0.1988	127	-0.0035
77	0.1611	128	-0.0020
78	0.1267	129	-0.0005
79	0.0960	130	0.0011
80	0.0692	131	0.0025
81	0.04821	132	0.0037
82	0.0304	133	0.0049
83	0.0148	134	0.0059
84	0.0005	135	0.0069
85	-0.0131	136	0.0079
86	-0.0287	137	0.0088
87	-0.0442	138	0.0096
88	-0.0595	139	0.0104
89	-0.0743	140	0.0111
90	-0.0883	141	0.0118
91	-0.0995	142	0.0124
92	-0.1105	143	0.0129
93	-0.1220	144	0.0134
94	-0.1345	145	0.0138
95	-0.1482	146	0.0142
96	-0.1658	147	0.0145
97	-0.1832	148	0.0147
98	-0.1990	149	0.0149
99	-0.2119	150	0.0149
100	-0.2205	151	0.0150
101	-0.2215	...	...

sdp = 0.104928

Quatrième itération  $\rightarrow$  po4

$R$	po4	$R$	po4 (suite)
51	3.9028	102	-0.2180
52	3.0129	103	-0.2106
53	2.4904	104	-0.2002
54	2.1319	105	-0.1878
55	1.8670	106	-0.1761
56	1.6620	107	-0.1639
57	1.4975	108	-0.1516
58	1.3616	109	-0.1390
59	1.2460	110	-0.1263
60	1.1453	111	-0.1130
61	1.0552	112	-0.1000
62	0.9731	113	-0.0869
63	0.8969	114	-0.0741
64	0.8253	115	-0.0617
65	0.7575	116	-0.0496
66	0.6930	117	-0.0385
67	0.6315	118	-0.0287
68	0.5728	119	-0.0204
69	0.5170	120	-0.0140
70	0.4640	121	-0.0101
71	0.4149	122	-0.0077
72	0.3680	123	-0.0066
73	0.3233	124	-0.0061
74	0.2805	125	-0.0059
75	0.2395	126	-0.0048
76	0.1991	127	-0.0035
77	0.1614	128	-0.0021
78	0.1270	129	-0.0004
79	0.0962	130	0.0012
80	0.0695	131	0.0025
81	0.0484	132	0.0038
82	0.0305	133	0.0049
83	0.0149	134	0.0060
84	0.0007	135	0.0070
85	-0.0129	136	0.0079
86	-0.0285	137	0.0088
87	-0.0441	138	0.0097
88	-0.0594	139	0.0104
89	-0.0742	140	0.0112
90	-0.0882	141	0.0118
91	-0.0994	142	0.0124
92	-0.1104	143	0.0129
93	-0.1219	144	0.0134
94	-0.1344	145	0.0138
95	-0.1481	146	0.0141
96	-0.1657	147	0.0144
97	-0.1832	148	0.0146
98	-0.1990	149	0.0148
99	-0.2118	150	0.0149
100	-0.2205	151	0.0149
101	-0.2215	...	...

sdp = 0.018595

Potentiel Final→po5

$R$	po5	$R$	po5 (suite)
51	3.9027	102	-0.2180
52	3.0128	103	-0.2106
53	2.4903	104	-0.2002
54	2.1318	105	-0.1878
55	1.8670	106	-0.1761
56	1.6619	107	-0.1639
57	1.4975	108	-0.1517
58	1.3615	109	-0.1389
59	1.2460	110	-0.1263
60	1.1453	111	-0.1132
61	1.0552	112	-0.1000
62	0.9731	113	-0.0869
63	0.8969	114	-0.0741
64	0.8253	115	-0.0618
65	0.7575	116	-0.0496
66	0.6930	117	-0.0385
67	0.6314	118	-0.0287
68	0.5728	119	-0.0204
69	0.5170	120	-0.0140
70	0.4640	121	-0.0101
71	0.4148	122	-0.0077
72	0.3680	123	-0.0066
73	0.3233	124	-0.0061
74	0.2804	125	-0.0059
75	0.2395	126	-0.0048
76	0.1991	127	-0.0036
77	0.1614	128	-0.0021
78	0.1269	129	-0.0004
79	0.0962	130	0.0012
80	0.0695	131	0.0025
81	0.0484	132	0.0038
82	0.0305	133	0.0049
83	0.0149	134	0.0060
84	0.0007	135	0.0069
85	-0.0130	136	0.0079
86	-0.0285	137	0.0088
87	-0.0441	138	0.0097
88	-0.0594	139	0.0104
89	-0.0742	140	0.0111
90	-0.0882	141	0.0118
91	-0.0994	142	0.0124
92	-0.1104	143	0.0129
93	-0.1219	144	0.0134
94	-0.1344	145	0.0138
95	-0.1481	146	0.0141
96	-0.1658	147	0.0144
97	-0.1832	148	0.0146
98	-0.1990	149	0.0148
99	-0.2118	150	0.0149
100	-0.2205	151	0.0149
101	-0.2215	...	...

sdp = 0.001655

## BIBLIOGRAPHIE

- BORN, M. et GREEN, H.S. 1949. "A general kinetic theory of liquids.", Cambridge, Cambridge University Press.
- BUNN, C. W. 1933. "Adsorption, oriented overgrowth and mixed-crystal formation." *Proc. Roy. Soc., A* 141, 567-93.
- 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.
- FRANK, F.C. et VAN DER MERVE, J. H. (1949a). *Proc. Roy.*, A 198, 205.
- FRANK, F.C. et VAN DER MERVE, J. H. (1949b). *Proc. Roy.*, A 200, 125.
- GEUZIN, 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.
- HFAIEDH, N. 1994. "Nature des forces d'interaction entre les cristallites d'une couche mince d'Au sur un substrat (100)KCl." Université du Québec à Trois-Rivières.
- HILL, T. L. 1956. *Statistical Mechanics*, New York, McGraw-Hill.
- HOCART, R. et MATHIEW-SICAUD, A. 1949. "Oriented overgrowths and stabilization at ordinary temperatures of the cubic (I), tetragonal (II), and orthorhombic (III) phases of ammonium nitrate." *Crystal growth, Disc. Far. Soc.* n°5, 237 - 42.
- KAPPUS, W. 1978. "Two-dimensional Born-Green-Yvon equation with anisotropic interactions." *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 11, L565-67.
- KERN, R. et LE LAY, G. 1977. "Journal de Physique." *Collect. 4, Suppl.* , n° 17, 38.

- 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.
- 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.
- MATSOKIN, V.P. 1993. "Relaxation of stresses accompanied by the formation of dislocations and cracks on establishment a contact between different crystals", *Phy. Solid State*, 35 (9), 1216-21.
- MÉTOIS, J. J. 1980. "Mécanisme de coalescence dynamique d'agrégat", *Growth and Properties of metal Clusters*, pp. 35-38.
- 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. et KERN, R. 1979. "Post-Nucleation phenomena in the volmer-weber mode of epitaxy", *Thin Sol. Films*, 57, 231-232.
- 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.
- MONIER, J. C. 1954 a. "Epitaxy by sublimation. Organic crystalline deposits on different natural or artificial nonorganic crystalline specimens." *Bull. Soc. fr. Minéral., Cristallogr.*, 77, 1029-48.
- MONIER, J. C. 1954 b. "Epitaxy obtained by sublimation." *Bull. Soc. fr. Minéral., Cristallogr.*, 77, 1173-1228.
- MONIER, J. C. 1954 c. "Epitaxy of arsenolite on covellite." *Bull. Soc. fr. Minéral., Cristallogr.*, 77, 1315-21.
- MONIER, J. C. 1954 d. "Epitaxy obtained by sublimation." *Bull. Soc. fr. Minéral., Cristallogr.*, 77, 1214-20.
- NEUHAUS, A. 1950. "Reaction kinetics of oriented precipitations." *Fortsch. Min.*, 28, 58-63.
- PHILLIPS, W. B., DESLOGE, E. A. et SKOFRONICK, J. G. 1968. "A mechanism to account for observed morphological changes in discontinuous gold films following deposition." *J. Appl. Phys.*, 39(7), 3210-18.
- ROBADO, C. 1996. "Interaction 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.
- SEIFERT, H. 1953. *Structure and properties of solid surfaces*, Presses de l'Université de Chicago, éditeur Gonier et Smith, 318-372.

- STOOP, L. C. A. et VAN DER MERWE, J. H. 1974. "Elastic Interaction Between Small Epitaxial Islands", *J. Cryst. Growth*, 24-25, 289.
- STRANSKI, I. N. 1956. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 79, 360.
- 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.*" Thèse de doctorat en Sciences Physiques. Université d'Aix Marseille.
- ZANGHI, J. C., METOIS, 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., METOIS, J. J. et KERN, R. 1975. "Elastic interaction between small nuclei." *Surface Sci.*, 52, 556.
- ZANGHI, J. C., GAUCH, M., METOIS, J. J. et MASSON, A. 1976. "Elastic interaction between small nuclei." *Thin Sol. Films.*, 16, 1.