

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC A TROIS RIVIÈRES

COMPORTEMENT COLLECTIF D'UNE POPULATION DE CRISTALLITES D'Au
SUR UN SUBSTRAT (100) KCl

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR
MOURAD ESSID

JUILLET 1994

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

La réalisation de ce travail scientifique tel que présenté dans ce mémoire, m'a été possible grâce à un support important de mes parents, proches et amis. Il est donc nécessaire de mentionner tout ceux et celles qui m'ont aidé dans ce cheminement. Sur le plan financier, j'aimerais remercier mon frère Tahar, qui, depuis des années et à des milliers de kilomètres, n'a pas hésité à me supporter et à m'encourager pour atteindre mes objectifs. De plus, il m'était difficile de réaliser un travail de la sorte dans des délais raisonnables sans un support moral solide, et ça je le dois en grande partie à mon amie Lise LaPalme pour sa généreuse présence.

Pour les aspects techniques, je remercie le directeur du département de physique de l'UQAM, Mr Elie Boridy, pour l'effort qu'il a fait pour m'aider financièrement et pour mettre à ma disposition le matériel informatique nécessaire à la bonne marche de ce travail.

Finalement, je remercie mon directeur de recherche et mon ami, Jean Claude Zanghi, qui a été d'une aide précieuse depuis le tout début de cette maîtrise, autant au niveau pédagogique qu'au niveau de la réalisation concrète de cette recherche. Son oreille attentive et sa grande disponibilité ont fait en sorte que le tout s'est déroulé agréablement et dans les délais prévus.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	ii
LISTE DES FIGURES.....	vi
LISTE DES ABREVIATIONS.....	viii
LISTE DES SYMBOLES.....	ix
RÉSUMÉ	xii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
NATURE DES FORCES D'INTERACTION ENTRE LES CRISTALLITES ...	10
1.1 FORCES D'INTERACTION ENTRE LES CRISTALLITES D'UNE COUCHE MINCE DÉPOSÉE SUR UN SUBSTRAT	10
1.1.1 Forces d'interaction liées aux propriétés physiques du couple dépôt- substrat.....	10
1.1.1.1 Force d'interaction d'origine électromagnétique	13
1.1.1.2 Force d'interaction d'origine électrostatique.....	19
1.1.1.3 Force d'interaction d'origine élastique	22
1.2.1. Forces d'interaction créées par un agent extérieur au couple dépôt - substrat.....	26
1.2.1.1 Forces d'interaction d'origine électromagnétique dues au champ électrique lié à un éclairement du couple dépôt-substrat.....	27
1.2.1.2 Forces d'interaction dues à un champ électrique unidimensionnel	28

1.2.1.3 Forces d'interaction électrostatique entre cristallites chargés	30
1.2 DISCUSSION.....	32
CHAPITRE II	
RELATION ENTRE LA FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE ET LE	
POTENTIEL D'INTERACTION	34
2.1 CONFIGURATION D'UNE COLLECTION DE CRISTALLITES	35
2.1.1 Etude de la fonction de densité $\rho^{(n)}$ pour un système isotrope	37
2.1.2 Propriétés de la fonction de corrélation $g^{(n)}$ pour un système	
isotrope	39
2.1.3 Développement de la fonction $\rho^{(n)}$ vers une forme exploitable	
numériquement.....	41
2.1.4 Signification physique de l'équation (II.32).....	44
2.2 APPROXIMATION DE BORN GREEN ET YVON A DEUX DIMENSIONS	46
2.3 DISCUSSION.....	59
CHAPITRE III	
ANALYSE NUMÉRIQUE ET PRÉSENTATION DES RÉSULTATS.....	62
3.1 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET MÉTHODES D'ANALYSES ..	62
3.1.1 Caractérisation des dépôts	64
3.1.2 Détermination de la fonction de distribution radiale $g(r)$ d'une	
collection de cristallites sur un substrat	68
3.1.3 Méthode expérimentale pour déterminer la fonction $g(r)$	69
3.2 ANALYSE NUMÉRIQUE.....	72
3.2.1 Résolution numérique du noyau $K_{BGY}(R,s)$	74
3.2.1.1 Détermination des limites d'intégration du noyau $K_{BGY}(R,s)$	76
3.2.1.2 Étude du comportement du noyau $K_{BGY}(R,s)$	80

3.2.2 Détermination du potentiel initial $u_o(R)$	83
3.2.2.1 Procédure numérique pour trouver le potentiel initial....	84
3.2.3 Procédure itérative pour trouver le potentiel final.....	87
3.2.3.1 Résultat de la première itération	90
3.2.3.2 Résultat de la deuxième itération	91
3.3 CONCLUSION	92
CHAPITRE IV	
INTERPRÉTATION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS	94
4.1 INTERPRÉTATION DU POTENTIEL FINAL	95
4.1.1 Composantes du potentiel final	97
CONCLUSION	100
APPENDICE A	
CALCUL DU NOYAU $K_{BGY}(R,s)$	103
APPENDICE B	
POTENTIEL D'INTERACTION RELATIF AUX DENSITÉS	
$\rho_o = 2,8 \cdot 10^{11}$ part / cm ² et $\rho_o = 1,0 \cdot 10^{11}$ part / cm ²	107
BIBLIOGRAPHIE.....	116

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1. Mécanismes de coalescence.....	5
2. Evolution des distributions de taille d'une collection de cristallites d'Au sur (100)KCl	6
1.1 Forces d'interaction liées aux caractérisatiques du couple dépôt-sous-strat entre les cristallites d'une couche mince déposée sur un substrat.....	11
1.2 Forces d'interaction entre les cristallites d'une couche mince déposées sur un substrat provoquées par un agent extérieur au couple dépôt-sous-strat.....	12
1.3 Images électriques d'une paire de cristallites déposés sur un substrat	16
1.4 Notations utilisées dans le paragraphe 1.1.2.....	20
1.5 Représentation schématique du cylindre élastique sous le cristallite.....	25
2.1 Notations utilisées dans le paragraphe 2.1.3.....	43
2.2 Coordonnées bipolaires des cristallites (1,2,3).....	47
2.3 Régions d'intégration sur r et R	51
3.1 Montage utilisé pour la déposition des couches minces	65
3.3 Micrographie électronique d'un dépôt d'Au sur un substrat (100) KCl recuit à une température de 373° K durant 15 minutes.....	70
3.4 Fonctions de distributions radiales $g_4(r)$ expérimentale et théorique.....	76
3.5 Représentation schématique des valeurs limites de r et s pour le calcul des .. intégrales III.10 et III.11.....	77
3.6 Intégrant de $K_{BGY}(R,s)$ en fonction de r pour $R = 100 \text{ \AA}$ et $s = 50 \text{ \AA}$	79
3.7 Intégrant de $K_{BGY}(R,s)$ en fonction de r pour $R = 150 \text{ \AA}$ et $s = 50 \text{ \AA}$	79
3.8 Intégrant de $K_{BGY}(R,s)$ pour les valeurs de r variant de 50 à 250 \AA et s variant de 50 à 500 \AA	81
3.9 $K_{BGY}(R,s)$ en fonction de s pour $R = 100 \text{ \AA}$	82

3.10 $K_{BGY}(R,s)$ en fonction de s pour $R = 150 \text{ \AA}$	82
3.11 Intégrant de $I_{BGY}(R)$ en fonction de r pour $R = 100 \text{ \AA}$	86
3.12 Potentiel initial $\frac{u_o(R)}{kT}$ en fonction de R	86
3.13 Interpolation de $\frac{u_o(R)}{kT}$ en fonction de R	88
3.14 Dérivée $\frac{u'_o(R)}{kT}$ en fonction de R	88
3.15 Interpolation de $\frac{u_o(R)}{kT}$ corrigé.....	89
3.16 Dérivée $\frac{u'_o(R)}{kT}$ du potentiel corrigé	89
3.17 Deuxième potentiel $\frac{u_1(R)}{kT}$ après la première itération	90
3.18 Troisième potentiel $\frac{u_2(R)}{kT}$ après la deuxième itération	91
4.1 Potentiel final expérimental et théorique.....	96
4.2 Force d'interaction entre cristallites	98
4.3 Composante répulsive de la force d'interaction entre cristallites.....	98

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Ag	Argent
Au	Or
KCl	Chlorure de potassium
NaCl	Chlorure de sodium
BGY	Born, Green et Yvon
HNC	Hypernetted chain
PY	Percus Yevick
(100)KCl	Plan de clivage (100) de KCl

LISTE DES SYMBOLES

\AA	Angström (10^{-10} m)
A,B,C,D	Constantes réelles
a_{par}	Largeur d'un cristallite (\AA)
a_{\perp}	Hauteur d'un cristallite (\AA)
c	Vitesse de la lumière (m/s)
d	Nombre de couches élastiques formant le dépôt
$\frac{dP}{dS}$	Densité superficielle de moments dipolaires (C / m)
E_1, E_2, E_3	Energies associées à chacunes des cristallites 1, 2 et 3 (J)
E_1^+, E_2^+, E_3^+	Images des énergies par rapport au substrat sur lequel les trois cristallites reposent (J)
\vec{E}_j	Champ électrique instantanné de direction \vec{u}_j (V / m)
eV_A	Travail de sortie des électrons des cristallites (J)
eV_S	Travail de sortie des électrons du substrat (J)
$F(x)$	Forces d'interaction entre cristallites (Dyne)
F_o	Force d'interaction liée aux oscillations électromagnétiques au zéro (Dyne)
F_d	Force d'interaction d'origine électrostatique (Dyne)
F_E	Force d'interaction liée à un champ électrostatique (Dyne)
F_T	Force d'interaction liée au rayonnement d'équilibre thermodynamique (Dyne)
f	Force tangentielle (Dyne)

$g(r)$	Fonction de distribution radiale
$g^{(n)}$	Fonction de corrélation pour un système isotrope
ΔG	Barrière d'activation
h	Hauteur de la déformation élastique sous le cristallite (\AA)
\hbar	Constante de Planck / 2π
$I_{BGY}(R)$	Intégrale de Born-Green-Yvon
$K_{BGY}(R,s)$	Noyau de l'approximation de Born-Green-Yvon
k	Constante de Boltzman
O_m, O_n	Centre ponctuel des cristallites m et n
P_m	Dipôle électrique centré sur O_m (C)
P_n	Dipôle électrique centré sur O_n (C)
P_i	Moment dipolaire induit (C.m)
p	Pression induite par le champ de contrainte (Pa)
$P(r_1, \dots, r_N)$	Probabilité de trouver les cristallites aux positions r_1, \dots, r_N
q_1, q_2	Charge ponctuelle (C)
N	Nombre total de particules dans le système
R, r, s, l	Distances séparant deux cristallites (\AA)
R_{indice}	Rayon d'une particule (\AA)
r_o	Rayon d'un cristallite de forme hémisphérique (\AA)
S	Surface renfermant N cristallites (cm^2)
T	Température utilisée au cours de l'expérience (K)
T_a	Température de recuit du couple dépôt-substrat (K)
T_s	Température du substrat lors de l'évaporation (K)
U	Energie potentiel du système (J)
$u(r)$	Potentiel d'interaction entre cristallites

$u(r_{ij})$	Potentiel d'interaction entre une paire de cristallite se trouvant aux points r_i et r_j
$u'(r)$	Dérivée du potentiel par rapport à r
V	Volume d'un cristallite
v	Potentiel de contact (V)
ΔV	Variation de volume du cylindre élastique formé sous le cristallite
Z	Fonction de distribution du système
α	Angle d'orientation du cristallite sur le substrat (rad)
α_{ij}	Composante du tenseur de polarisabilité
ν	Module de Poisson
τ	Contrainte de cisaillement (Pa)
ξ	ECLAIREMENT normal au plan de la couche (W / cm^2)
δ	Facteur d'efficacité de choc
$\rho^{(n)}$	Fonction de densité pour un système isotrope
ρ_o	Nombre de cristallites par unité de surface (densité) (part / cm^2)
ω	Fréquence (Hz)
μ_a	Module de cisaillement du substrat (Pa)
ϵ_0	Permitivité du vide (F / m)
ϵ_d	Permitivité relative complexe d'un cristallite (F / m)
γ	Rapport $a_{\text{par}} / a_{\perp}$
$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$	Tenseurs de contraintes dans les directions x, y, z
$\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$	Tension normale selon les directions x, y, z

RÉSUMÉ

Une information importante est contenue dans les fonctions de distribution radiales $g(r)$. En mécanique statistique des molécules gazeuses, on sait que la distribution radiale est déterminée par le potentiel d'interaction $u(r)$ régnant entre molécules, et réciproquement on sait extraire des distributions radiale, le potentiel $u(r)$. Dans ce travail, nous déterminons le potentiel d'interaction entre cristallites d'Au, constituant une collection mobile, déposés sur un substrat.(100) KCl par des techniques d'évaporation dans une chambre à vide. Cela devrait nous permettre d'avoir des informations sur la nature des forces qui existent entre ces cristallites sur le substrat, et ainsi expliquer leurs comportements avant qu'ils ne forment une couche mince. Pour trouver ce potentiel entre cristallites, nous avons résolu numériquement les intégrales de l'approximation de Born, Green et Yvon, reliant le potentiel d'interaction $u(r)$ à la fonction de distribution radiale $g(r)$. Les données expérimentales définissant les fonctions de distribution radiales pour différentes densités ont été déterminées par Zanghi sur des échantillons renfermant un nombre moyen de 500 000 cristallites. Comme support informatique pour faire les analyses numériques, nous avons utilisé le logiciel "MATHEMATICA" installé sur un ordinateur PC 486, 50 MHZ.

La formation des couches minces est le résultat de l'accolement collectif des cristallites déposés sur une surface. Deux cristallites, venu en contact, donnent lieu à un cristallite unique d'orientation épitaxique (100). Pour que ce processus ait lieu, une barrière d'activation doit être surmontée au cours du choc. Nous avons calculé cette barrière à partir de la force répulsive entre cristallites qu'on obtient comme résultat de l'analyse numérique. L'ordre de grandeur de la force répulsive obtenue est de 10^{-7} dyne, ce qui nous permet de conclure que cette force est de nature élastique. Nous avons déduit de ce fait que la répulsion entre cristallites est due à un recouvrement de champ de contraintes induits par une tension surfacique créées par les cristallites sur le substrat. Les résultats que nous obtenons dans ce travail est d'une grande précision. Il pourrait servir à l'étude du cas anisotropique pour mieux comprendre le phénomène de la formation des couches minces.

INTRODUCTION

Depuis fort longtemps, l'accolement régulier d'un cristal sur un autre a soulevé une grande curiosité dans le monde des spécialistes de la physique des solides. En 1928 , L.Royer introduisait le nouveau terme "épitaxie" pour désigner l'orientation mutuelle régulière de deux cristaux d'espèces différentes . Il était en mesure d'interpréter un grand nombre de séries d'exemples d'accolement mutuel et rassembla l'ensemble en trois lois qui portent aujourd'hui son nom. En fait c'est l'observation des cristaux naturels qui a fourni les premiers exemples d'épitaxie. Plus tard, expérimentalement, d'autres auteurs et surtout L. Royer ont étudié l'accolement des cristaux artificiels afin d'en chercher les causes d'épitaxie et d'établir la loi d'association . Depuis cette date, les phénomènes de croissance épitaxique se sont révélés très nombreux et le niveau de concordance entre mailles pouvait atteindre 40%. Jusqu'aux années 50, des travaux importants sur l'épitaxie ont consolidé les vues de L.Royer, travaux expérimentaux

dont l'interprétation des résultats nécessitait des connaissances plus précises des structures cristallines des espèces en jeu.

Le terme épitaxie s'est non seulement fixé dans le language scientifique, mais encore est-il entré ces dernières années dans la vie de tous les jours, du fait que la plupart des composants de l'électronique des solides sont préparés par croissance épitaxique. En effet, l'épitaxie n'a pas seulement un intérêt académique, mais c'est un phénomène important pour les applications industrielles. En particulier, les couches minces suscitent un grand intérêt car leur domaine d'application est très vaste. Citons comme exemple, la technologie de l'épitaxie du silicium qui vise à fabriquer des semi-conducteurs ou des circuits électroniques. La fabrication des circuits imprimés et les interfaces informatiques représentent quelques unes des matières les plus importantes de la technologie associée aux films minces.

Une des applications de la croissance épitaxique est donc la formation des couches minces à partir des techniques d'évaporation ou de déposition et croissance de petits cristallites sur différents substrats . L'intérêt des spécialistes dans le processus de la formation des films minces date des années vingt. Le premier laboratoire à avoir mis au point une technique d'évaporation sur des supports est celui de Cavendish en Angleterre. Les chercheurs oeuvrant dans ce laboratoire ont essayé d'expliquer le concept de la formation des cristallites qui se développent sur la surface par un phénomène de coalescence pour former le film mince. En effet, l'accolement des particules déposées sur la surface du substrat et leurs interactions participent à la formation de ces films.

A cette époque, les structures des films minces étaient étudiées par la diffraction des électrons, technique aujourd'hui remplacée par la microscopie électronique. Ces techniques ont été développées non seulement en vue d'augmenter le pouvoir de résolution des surfaces étudiées, mais aussi dans le but d'accroître les méthodes d'observation en fond noir (ce procédé permet de donner des informations supplémentaires sur la structure des particules observées). Ainsi les progrès considérables dans le développement des techniques du vide, pour la déposition des petites particules sur les surfaces et l'observation de celles-ci d'une part, et d'autre part le vaste domaine technologique d'application des films minces, ont poussé les chercheurs à se pencher sur le sujet avec plus d'intérêt.

Les couches minces sont généralement formées par la déposition de petites particules sur un support, dans des conditions de pression et de température contrôlées. Les particules, une fois déposées sur la surface, et après recuit à une température fixée, commencent à interagir et forment des cristallites. Le mouvement de ces derniers est régit par des équations cinétiques ou des méthodes équivalentes. Deux cristallites, venus en contact, donnent lieu à un cristallite unique d'orientation épitaxique (100). Pour que ce processus ait lieu, une barrière d'activation ΔG doit être surmontée au cours du choc:

$$\Delta G = \int_{x=1}^{x=\infty} F(x) dx$$

où $x = r / R$ et $F(x) =$ la force d'interaction entre deux cristallites. La limite inférieure de x est fixée par le rapport du rayon d'une particule r sur la distance R la séparant d'une autre particule (x est la normalisation $x = r / R$).

De cette activation résulte un facteur $\delta = \exp(-\Delta G/RT)^*$, que nous allons essayer de déterminer dans ce travail.

La formation des cristallites n'est pas le seul phénomène à se produire après le dépôt. Un autre phénomène qui tend à faire diminuer la densité de cristallites sur la surface est la coalescence. Dépendamment des conditions expérimentales du dépôt, l'un ou l'autre de ces mécanismes (voir Fig. 1) sera prédominant. Dépendamment de la température du substrat et des énergies de surface, la croissance des cristallites peut avoir lieu avec ou sans déplacement de ceux-ci. Ce dernier processus (Fig. 1-a) correspond à une agglomération par croissance. Si l'on augmente la température du substrat, les cristallites montrent un "Liquid-Like-Behaviour" et les deux cristallites coalescent pour n'en former qu'un seul.

L'influence de ce processus sur la densité de cristallites a été pris en compte dans toutes les théories récentes, dans le but d'expliquer le maximum observé sur les fonctions de densité de cristallites en fonction du temps.

Un autre phénomène décrivant ce processus est celui du mûrissement d'Oswald. Du fait de la différence de la tension de vapeur, un gros cristallite peut se développer au dépend d'un petit, jusqu'à ce que le plus petit ait complètement disparu (Fig. 1-b). Ce processus est probablement important lors de recuit à hautes températures du couple dépôt-substrat. Une théorie complète de ce processus a été donnée par B.K¹ Chakraverty .

* Ce facteur devant être considéré ici comme un facteur de réussite à l'acte de coalescence.

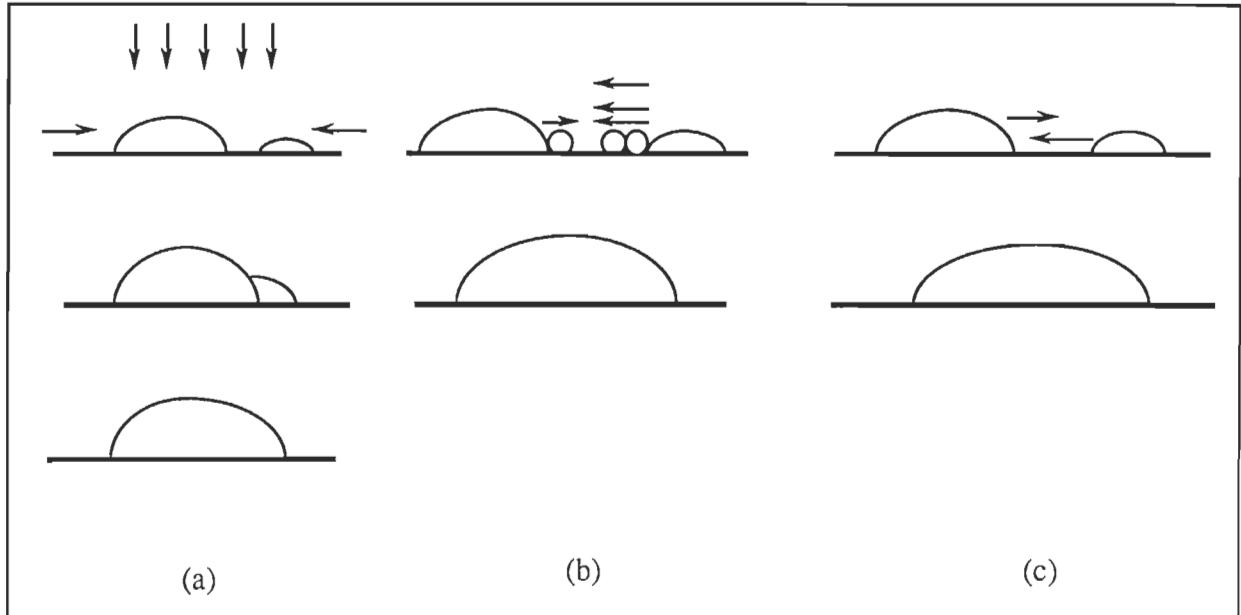


Figure 1 Mécanismes de coalescence :

- a) Par croissance
- b) Par muisissement d'Oswald
- c) Par mobilité des cristallites

Le troisième mécanisme, de loin le plus important dans la formation des couches minces est la coalescence par déplacement des cristallites. Ce processus a été suggéré pour la première fois par Skofronic², et a été étudié dans le détail par Kern R. et ses collaborateurs³. Concernant ce dernier mécanisme, Métois⁴ a démontré le caractère dynamique de cette coalescence pour des températures modérées. A cet effet, la Figure 2 illustre ce processus par l'évolution des distributions de taille d'une collection de cristallites lors du recuit du couple dépôt-substrat.

Le caractère dynamique présent jusqu'à la mise en épitaxie du dépôt sur son substrat , a été démontré indépendemment par Zanghi⁵ par l'analyse des fonctions de distributions

radiales lors de recuits à basses températures du dépôt-substrat. Après recuit, les fonctions évoluent vers des distributions stationnaires. L'analyse théorique de ces fonctions met en relief des interactions répulsives entre cristallites, dont la résultante n'a jamais été jusqu'à maintenant prise en compte dans les différents processus de formation des couches minces. Ces interactions, quelques soient leurs origines, jouent vraisemblablement un rôle important sur certains des processus qui viennent d'être décrits.

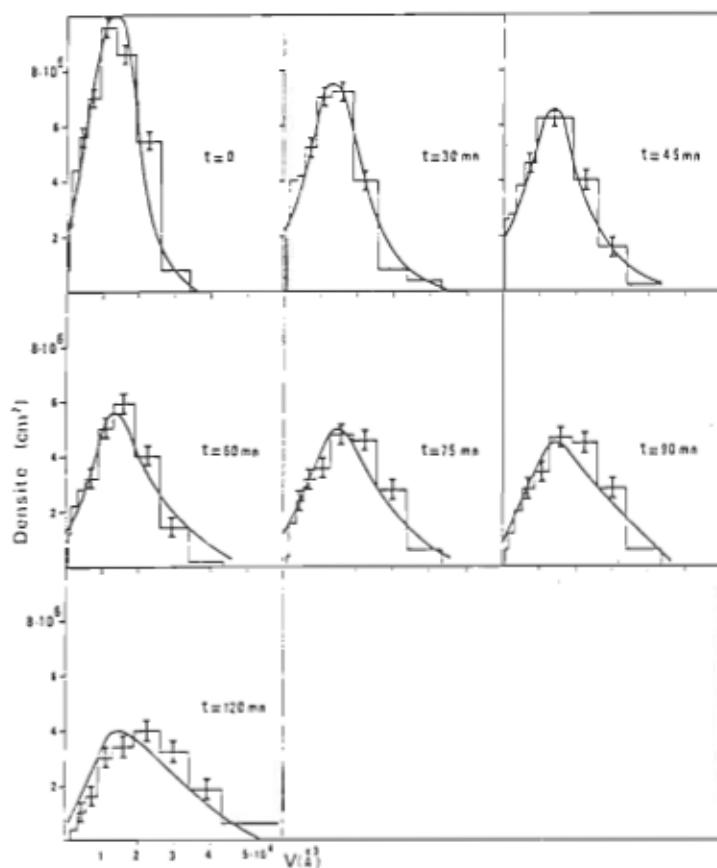


Figure 2 Evolution des distributions de taille d'une collection de cristallites d'Au sur (100)KCl.

(Extraite de l'article de J.J Métois, J.C.Zanghi, R.Erre et R.Kern, Thin Solid Films, 1974, 22,331-350)

En 1975, quelques auteurs ont mesuré ces forces d'interaction entre cristallites, cependant, depuis cette date, aucune mesure précise n'a été faite pour trouver la nature physique de ces forces. Par contre les interactions sont mises en évidence dans de nombreux phénomènes qui ont un lien avec la formation des couches minces. Ces travaux sont cités dans la bibliographie de ce mémoire.

L'objectif de cette recherche est de tenter d'expliquer la nature des forces qui existent entre les cristallites et d'analyser leurs rôles sur la surface avant la formation de la couche mince. Le calcul de ces forces est possible en trouvant le potentiel d'interaction à partir de la fonction de distribution radiale.

Pour déterminer la fonction de distribution radiale, les coordonnées (x,y) des cristallites sont mesurées sur une surface de travail d'environ 10^{-8} cm². Cette surface de travail est obtenue par microscopie électronique avec un agrandissement de 400.000. Les coordonnées des cristallites reproduites sur la micrographie électronique obtenue, sont repérées par un système de balayage électronique du plan sur lequel sont déposés les cristallites. Les informations obtenues sont ensuite traitées par un analyseur d'image pour déterminer les positions de chaque cristallite.

Les échantillons qui ont été analysés pour trouver la fonction de distribution radiale et par suite déterminer le potentiel d'interaction entre les cristallites, contenaient un nombre moyen de 2000 cristallites. A partir de tels échantillons, les travaux de Elisio M. Chan⁶ et de Zanghi J.C⁷ ont abouti à l'obtention d'un potentiel répulsif entre les cristallites. Plus tard, d'autres travaux de Zanghi ont permis d'obtenir des fonctions de distribution radiales à partir d'échantillons contenant 500.000 cristallites. Les fonctions

de distribution radiales obtenues sur ces échantillons sont d'une précision très supérieures à celles analysées en 1974. Elles serviront de base à nos travaux de recherche qui consistent à trouver le potentiel d'interaction à partir des fonctions de distribution radiales expérimentales et à extraire la force d'interaction résultante pour calculer le facteur d'efficacité de choc ou facteur de réussite.

A cet effet :

Le chapitre I présentera une revue bibliographique de travaux récents relatifs aux interactions présumées entre les cristallites formant une couche mince.

Le chapitre II sera consacré à la méthode d'analyse proposée pour la détermination qualitative et quantitative des interactions entre cristallites.

Le chapitre III décrira les analyses numériques utilisées pour la détermination du potentiel d'interaction entre cristallites, et présentera les résultats obtenus.

Le dernier chapitre discutera les résultats et proposera une description de la nature des forces impliquées dans la formation des couches minces.

1. Chakraverty B.K , 1967, J. Cryst.Growth, 24/25, 285.
2. Skofronic J.G et Phillips W.B. , 1967, J.Appl. Phys. 38, 4791.
3. J.J. Métois, M. Gauch, A. Masson et R.Kern, Migration brownienne de cristallite sur une surface et relation avec l'épitaxie. Surface Phy., 1972, 30, 43-45.
4. J.J. Métois, Coalescence par choc intergranulaire dans les couches minces (cas de l'Au sur (100)KCl), Thin Solid Films, 1974, 22, 231.
5. J.C.Zanghi, Radial distribution function of nuclei formed by condensation on a clean substrate., Phi. Magazine, 1974, 29, 5-1213.
6. E. M. Chan, Analysis of Au nuclei interactions on (100)KCl surface, Philosophical Magazine, 1977, 36, 3, 685-693.
7. J.C. Zanghi, J.J. Métois and R. Kern, Elastic interaction between small nuclei, Surface Science, 1975, 52, 556-568.

CHAPITRE PREMIER

NATURE DES FORCES D'INTERACTION ENTRE LES CRISTALLITES

1.1 FORCES D'INTERACTION ENTRE LES CRISTALLITES D'UNE COUCHE MINCE DEPOSÉE SUR UN SUBSTRAT

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

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

1.1.1 Forces d'interaction liées aux propriétés physiques du couple dépôt-substrat .

Dans ce paragraphe, nous présenterons des analyses théoriques dues à Derousseaux^{8,9} relatives aux forces d'interactions d'origine électromagnétique et électrique ainsi que

celles de Stoop et Van der Merwe^{10,11} puis celles de Zanghi^{12,13} au sujet de forces d'interaction d'origine élastique.

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

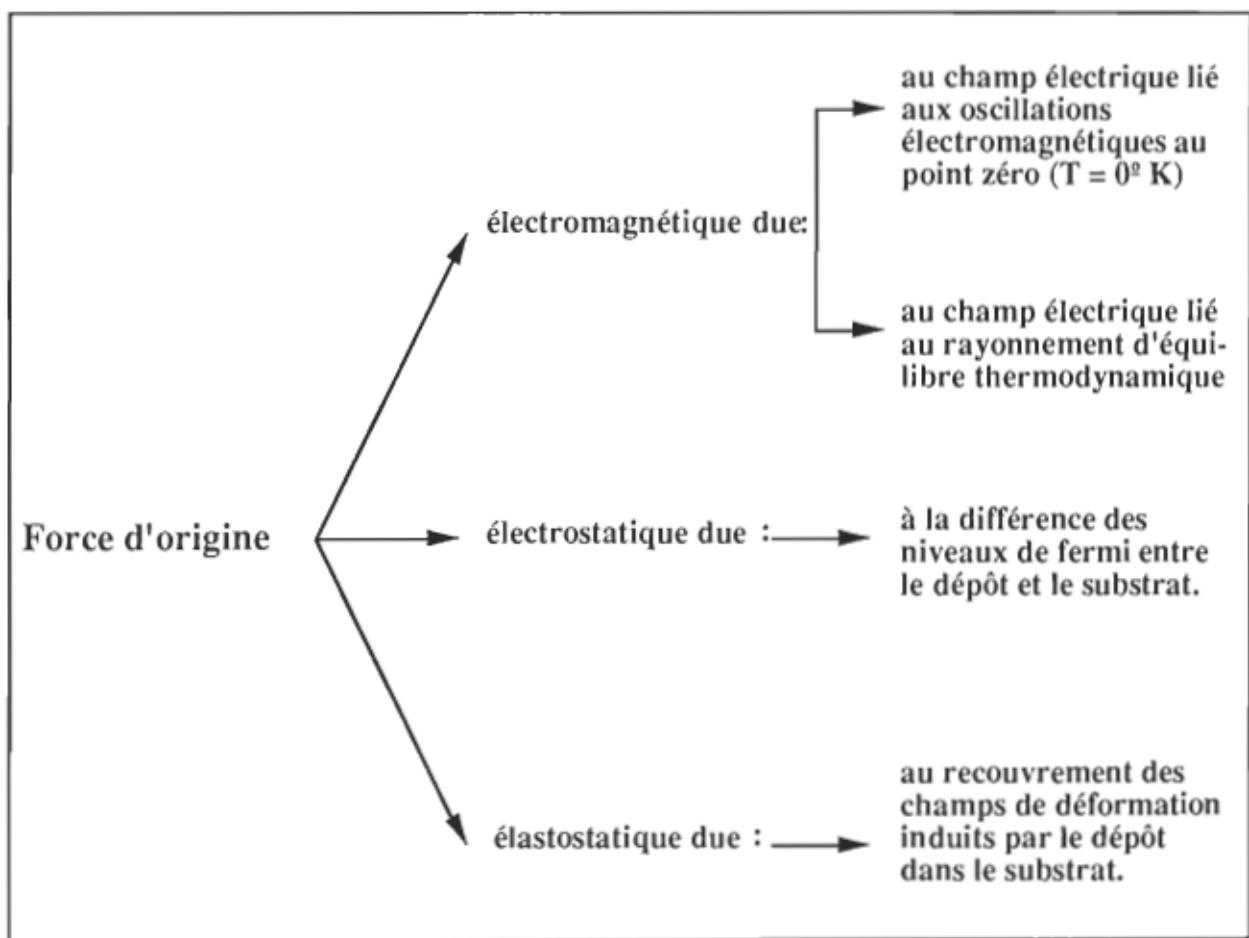


Figure 1.1 Forces d'interaction liées aux caractéristiques du couple dépôt-substrat entre les cristallites d'une couche mince déposée sur un substrat.

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

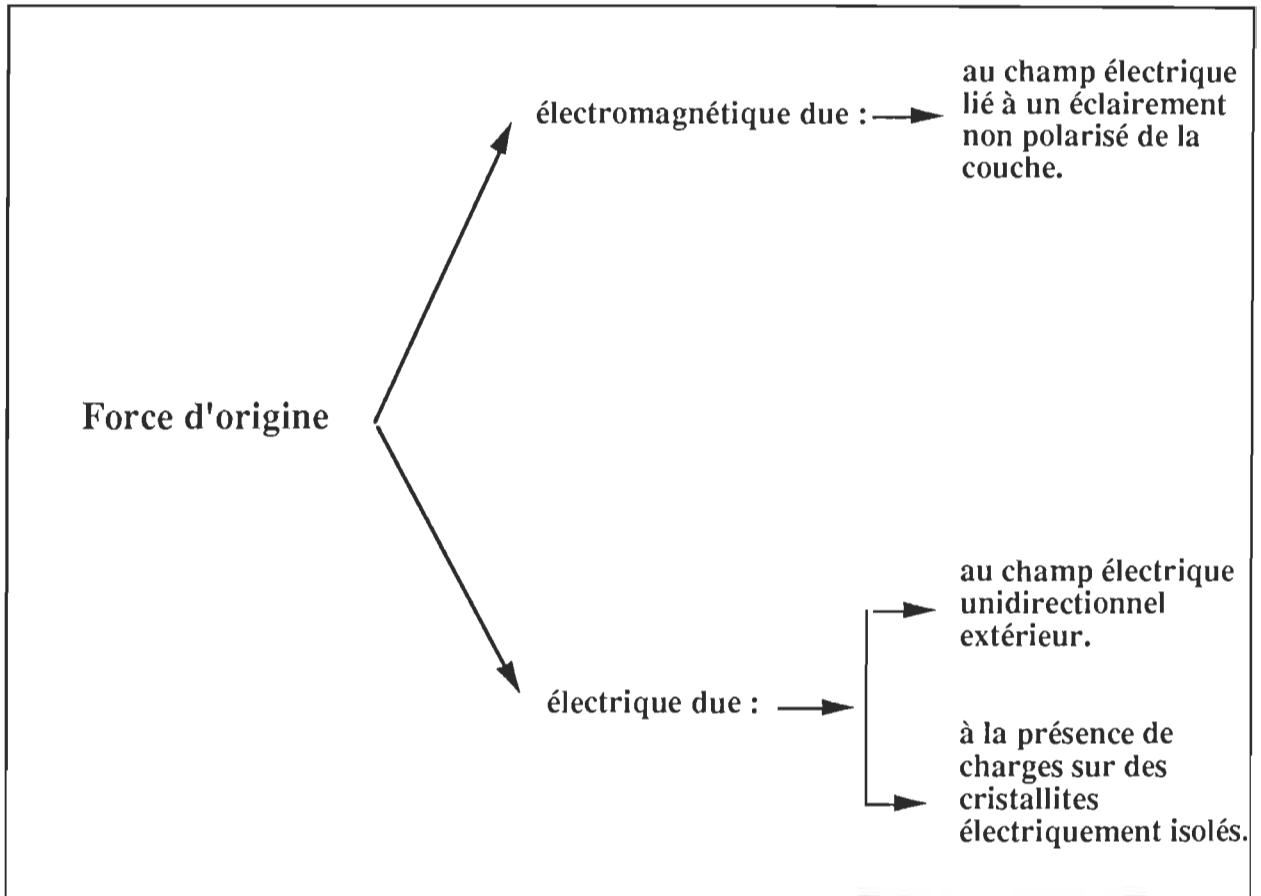


Figure 1.2 Forces d'interaction entre cristallites d'une couche mince déposées sur un substrat; provoquées par un agent extérieur au couple dépôt-sous-sol.

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

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

1.1.1.1 Force d'interaction d'origine électromagnétique.

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

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

où ϵ_0 représente la permittivité du vide et c la vitesse de la lumière.

Le premier terme entre crochets est lié aux oscillations nulles du champ, que met en évidence la théorie quantique de l'oscillateur harmonique. Quand au second, il donne l'énergie du rayonnement électromagnétique d'équilibre thermodynamique. L'ensemble représente la densité énergétique du champ fluctuant, présente à toute température, dans le vide interstitiel de milieux en équilibre thermodynamique. Le caractère aléatoire de ce

champ dans l'espace comme dans le temps, permet de considérer que toutes les orientations d'un espace tridimensionnel sont équiprobables et que sa valeur efficace dans les directions \vec{u}_1 , \vec{u}_2 et \vec{u}_3 vérifie la relation d'équipartition de l'énergie :

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

où E_1 , E_2 et E_3 sont les champs électriques associés à chacun des cristallites dans les trois directions respectives \vec{u}_1 , \vec{u}_2 et \vec{u}_3 . Alors que E_1^+ , E_2^+ et E_3^+ représentent leur images par rapport au substrat (voir fig.1.3).

Ce champ électrique induit dans chaque cristallite les moments dipolaires

$$\vec{P}_i = \alpha_{ij} \vec{E}_j \quad (I.3)$$

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

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

$$\alpha_{ij} = \epsilon_0 V \frac{\epsilon_d - 1}{1 + f_{ij}^+ (\epsilon_d - 1)} \quad (I.4)$$

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

L'expression de α_{ij} fait apparaître un nouveau terme tensoriel f_{ij}^+ qui est la somme de deux tenseurs. La composante f_{ij} du premier tenseur est le facteur dépolarisant qui exprime la réaction du milieu où un champ induit de dipôle \vec{P}_i . La composante ρ_{ij} du

second tenseur est un terme correctif , tenant compte de l'effet polarisant qu'à sur chaque cristallite la distribution dipolaire superficielle que constituent ceux qui l'entourent. Elle témoigne de l'influence qu'exerce sur une polarisation de direction \vec{u}_i une distribution superficielle de dipôles orientés suivant \vec{u}_j .

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

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

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

$$W_{mn}(r)_\theta = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0 r_{mn}^3} P_\theta^2 (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (I.6)$$

la force d'interaction est alors donnée par :

$$F(r)_\theta = - \left(\frac{\partial W_{mn}}{\partial r_{mn}} \right)_\theta = \frac{3}{4 \pi \epsilon_0 r_{mn}^4} P_\theta^2 (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (I.7)$$

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

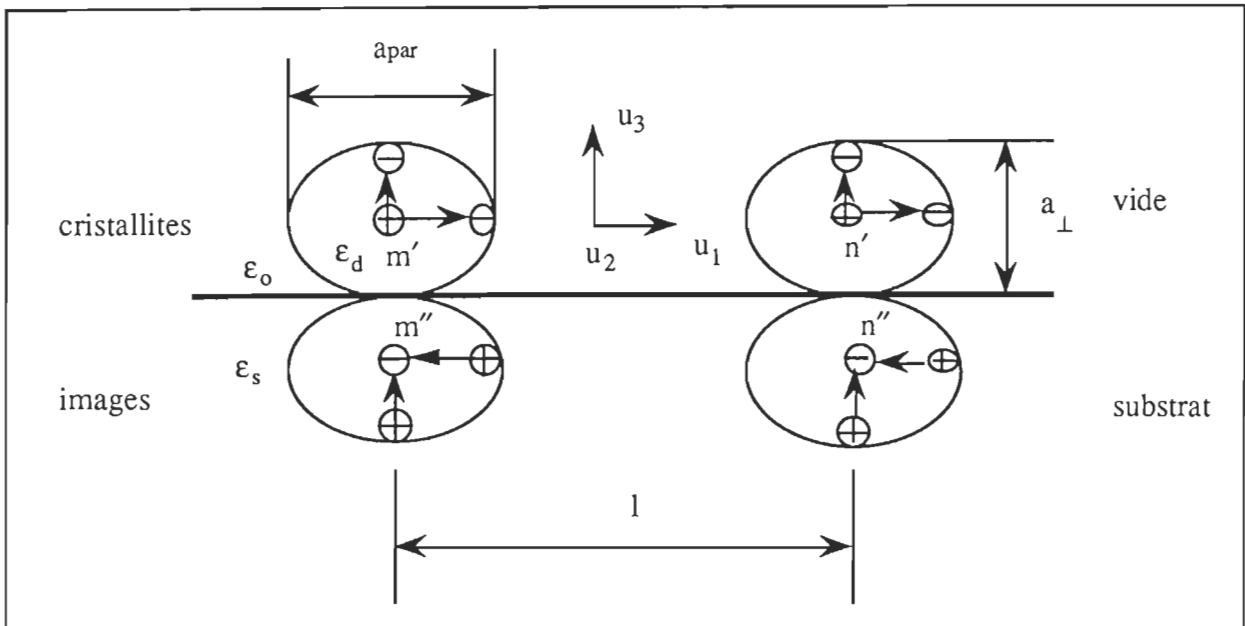


Figure 1.3 Images électriques d'une paire de cristallite déposée sur un substrat.

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

$$q_2 = - \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + \epsilon_1} q_1 = - A q_1 \quad (\text{I.8})$$

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

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

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

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

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

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

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

et donc exprimer F_{mn} par l'expression :

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

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

$$F_{mn} = - \frac{V^2 \epsilon_0}{4 \pi r^4} \int_0^\infty (G_{par}(\omega) H_{par}^2(\omega) - G_\perp(\omega) H_\perp^2(\omega)) E^2(\omega) d\omega \quad (I.9)$$

où

$$G_{\text{par}} = 1 - 2\beta A_R(\omega) + |A(\omega)|^2 \quad (\text{I.10})$$

$$G_{\perp} = 1 + 2\beta A_R(\omega) + |A(\omega)|^2 \quad (\text{I.11})$$

$$H_{\text{par}} = \frac{\epsilon_d - 1}{1 + F_{\text{par}}^+(\epsilon_d - 1)} \quad (\text{I.12})$$

$$H_{\perp} = \frac{\epsilon_d - 1}{1 + F_{\perp}^+(\epsilon_d - 1)} \quad (\text{I.13})$$

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

Les équations (I.1) et (I.9) nous permettent d'écrire :

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

Cette force est la somme de deux termes :

. le premier :

$$F_0 = - \frac{\Gamma \cdot 4 \cdot V^2 \cdot \bar{h}}{8 \cdot \pi^3 \cdot c^3} \int_0^\infty (G_{\text{par}}(\omega) H_{\text{par}}^2(\omega) - G_{\perp}(\omega) H_{\perp}^2(\omega)) \omega^3 d\omega \quad (\text{I.14})$$

est lié aux oscillations électromagnétiques au zéro ;

le deuxième :

$$F_T = - \frac{r^{-4} V^2 \bar{h}}{4 \pi^3 c^3} \int_0^\infty (G_{\text{par}}(\omega) H_{\text{par}}^2(\omega) - G_\perp(\omega) H_\perp^2(\omega)) \left(\frac{1}{(\text{Exp}[\bar{h}\omega/kT] - 1)} \right) \omega^3 d\omega \quad (\text{I.15})$$

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

Dans le cas de cristallites d'Ag. sur une mince couche de carbone amorphe, l'application numérique des équations (I.14) et (I.15) donne :

$$F_o = - 6.55 \cdot 10^{-9} \text{ dyne ,}$$

$$F_T = - 1.5 \cdot 10^{-11} \text{ dyne ,}$$

pour

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

$$\gamma = \frac{a_{\text{par}}}{a_\perp} = 1.05 ;$$

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

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

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

1.1.1.2 Force d'interaction d'origine électrostatique.

En raison de la différence des travaux de sortie des électrons des matériaux constituant respectivement les cristallites d'une couche métallique et leur substrat, un transfert électronique s'opère vers les matériaux dont les électrons de valence ont le niveau de

Fermi le plus bas . Dans le cas d'une préparation de ces couches sous des pressions résiduelles de l'ordre de 10^{-12} torr, on peut considérer la formation d'une double couche homogène. On peut montrer que celle-ci détermine une répulsion entre les cristallites.

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

$$v = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{dp}{dS} \quad (I.16)$$

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

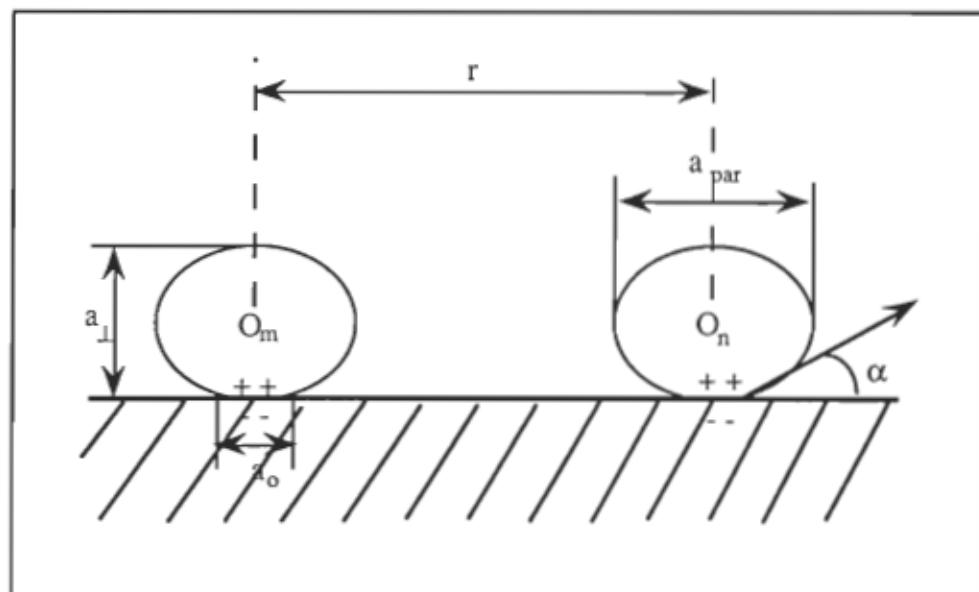


Figure 1.4 Notations utilisées dans le paragraphe 1.1.2

D'autre part, l'énergie d'interaction (équ.I.5) entre deux dipôles p_m et p_n centrés respectivement sur O_m et O_n (fig.1.4) s'écrit :

$$W_{mn} = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0 r^3} (\epsilon_0 v S)^2 \quad (I.17)$$

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

$$F_d = - \frac{\partial W_{mn}(r)}{\partial r} = \frac{3 \epsilon_0 v^2 S^2}{4 \pi r^4} \quad (I.18)$$

force positive qui est donc une répulsion.

Dans le cas des cristallites d'Au sur une mince couche de carbone amorphe, l'application numérique de l'équation (I.18) donne :

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

pour :

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

$$\gamma = \frac{a_{\text{par}}}{a_{\perp}} = 1.05 ;$$

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

$$r = 8.6 \cdot 10^{-7} \text{ cm ;}$$

$$v = 0.5 \text{ volt ;}$$

avec

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

et

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

1.1.1.3 Force d'interaction d'origine élastique

L'étude des propriétés élastiques d'une surface se résume en l'explication des phénomènes de contraintes. Quand une force est appliquée à la surface d'un solide, elle agit directement sur les atomes superficiels de celle-ci; par le champ de contrainte ainsi développé, la force est ensuite transmise indirectement aux atomes intérieurs à travers le réseau atomique.

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

Les forces élastiques induites à la surface du substrat par la présence des cristallites de forme hémisphériques de rayon r_o sont données par :

$$\epsilon_r(r) = -\frac{8 \epsilon_a}{3 \pi} \left(\frac{r_o}{r} \right)^3 * \quad \text{pour } r \gg r_o \quad (\text{I.19})$$

où "r" est la distance entre le centre du cristallite et un point de la surface du substrat. Il est toutefois possible d'évaluer le travail nécessaire pour forcer le déplacement radial d'un cristallite dans les champs de contrainte σ'_{ij} , en tenant compte de l'influence de ses voisins. Les contraintes causées par les cristallites sur le substrat à une grande distance peuvent être interprétées comme le résultat d'une application de forces tangentialles "f" distribuées perpendiculairement autour des îlots dans lesquels se trouvent les cristallites. Les expressions de ces fonctions de contrainte sont données par Gegusin¹⁴, et s'écrivent comme suit :

$$\Psi_{xx} = \Psi_{yy} = \frac{f z^2}{2 \pi} \int \frac{dS}{R} \quad (\text{I.20})$$

$$\Psi_{zz} = \frac{f}{2 \pi} \left(z^2 \int \frac{dS}{R^3} - 2(1-v) \int \frac{dS}{R} \right) \quad (\text{I.21})$$

où R est la distance entre un point désigné sur le substrat et un point se déplaçant à travers la région de contact S entre le cristallite et le substrat.

Les composantes du tenseur de contrainte sont obtenues à partir de l'équation (I.21).

Nous pouvons les écrire comme suit :

* Il ne s'agit pas ici de "forces élastiques" mais d'une contraction autour du cristallite avec une valeur asymptotique donnée par $\epsilon(r)$.

$$\sigma_{xx} = \psi_{zz,yy} + \psi_{yy,zz} \quad \tau_{xy} = -\psi_{zz,xy} \quad (I.22)$$

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

$$\sigma'_{ij} = A'_{ij} f S R^{-3} \quad (I.23)$$

où A'_{ij} est un facteur numérique de l'ordre de l'unité. Il est constant pour des distances R supérieures au rayon de contact r_0 . De l'équation (I.22), nous pouvons trouver la valeur du déplacement, qui s'écrit :

$$u_r = \frac{f(1-\nu_a)}{2\pi\mu_a} \frac{\partial}{\partial r} \left(\int \frac{dS}{R} \right) \quad (I.24)$$

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

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

A partir des équations (I.19), (I.23) et (I.24) et quelques calculs supplémentaires, nous pouvons exprimer E_{int} comme suit :

$$E_{\text{int}}(r) = 2 \pi \frac{a^2 b^2}{(a+b)^3} (3c - b) \frac{\lambda}{\lambda_a} f r_0^3 r^{-3} \quad (\text{I.25})$$

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

$$\lambda = \frac{2 \mu_a \mu_b}{(1 - v_a) \mu_b + (1 - v_b) \mu_a} ; \quad \lambda_a = \frac{\mu_a}{1 - v_a} \quad (\text{I.26})$$

Cette brève introduction aux champs de contrainte qui résultent de la déposition des cristallites sur une surface, nous donne une idée des interactions élastiques qui peuvent être créées. La description analytique de ces interactions élastiques est extrêmement complexe. Elle a été faite Cabrera¹⁵, Van der Merve¹⁶ et Zanghi¹⁷.

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

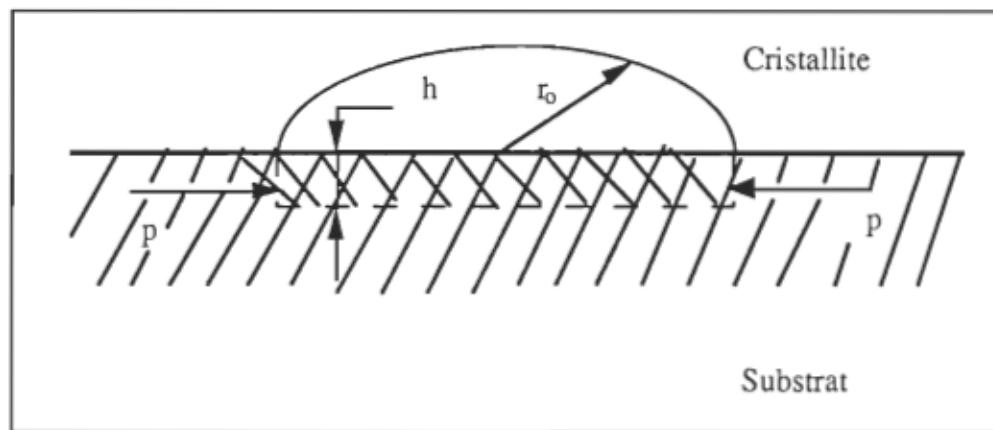


Figure 1.5 Représentation schématique du cylindre élastique sous le cristallite.

Le modèle de Stoop et Van der Merwe¹⁸ ne mène pas à une solution analytique simple . Les résultats de leurs calculs numériques permettent d'exprimer cette force d'origine élastique (via le substrat) entre une paire de cristallites par une approximation de la forme :

$$\frac{F_e}{\mu a} \approx - \frac{3 \cdot 10^{-3}}{1 + h^{-3}} \frac{1}{P_0^2 x^4} \frac{y^6}{\left(1 + \frac{1}{2} d^{-3}\right)} \quad (I.27)$$

dans laquelle " μ " représente le module de cisaillement du dépôt et du substrat, "a" le paramètre du réseau cristallin du substrat, " $y = \frac{a - b}{a}$ " le misfit, "x" le diamètre des cristallites formant le dépôt, "h" la distance entre les centres de la paire de cristallites et "d" le nombre des couches élastiques constituant le dépôt. Cette approximation quoique grossière, permet d'illustrer clairement le caractère de ce type d'interaction.

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

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

Nous examinerons maintenant les forces d'interaction entre cristallites créées par un agent extérieur au couple. La première partie sera consacrée aux forces d'interaction créées par un éclaircissement de la couche. Dans la seconde, nous examinerons les

conséquences de l'application d'un champ électrostatique, parallèle au substrat. La troisième partie mettra en évidence les forces d'interaction pouvant prendre naissance entre cristallites, lorsque ces derniers sont électriquement chargés et isolés.

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

A partir de l'équation (I.9) il est possible d'évaluer les forces d'interaction entre cristallites , lors d'un éclairement de la couche. En effet, dans le cas d'un éclairement ξ normal au plan de la couche, on peut écrire :

$$E_3 = 0 \text{ et } E_1 E_1^+ = E_2 E_2^+ = \frac{E^2}{2} \quad (\text{I.28})$$

Le terme répulsif de l'équation (I.9) représente les interactions entre dipôles normaux au plan de la couche. Si ce terme n'intervient pas, la force d'interaction résultant peut s'écrire:

$$F_{mn}(\omega) = -\frac{3 r_{mn}^{-4}}{8 \pi \epsilon_0} \int_0^\infty (1 - 2\beta A_R(\omega) + |A(\omega)|^2) |\alpha_{par}|^2 E_\omega^2 d\omega \quad (\text{I.29})$$

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

$$\int \xi(\omega) d\omega = \int_0^\infty \epsilon_0 c E_\omega^2 d\omega \quad (\text{I.30})$$

ce qui nous permet , à l'aide des équations (I.4),(I.10) et (I.11) d'écrire:

$$F_\xi = -\frac{3V^2 r_{mn}^4}{8\pi c} \int_0^\infty G_{par}(\omega) H_{par}^2(\omega) \xi(\omega) d\omega \quad (I.31)$$

Dans le cas de cristallites d'Ag. sur une mince couche de carbone amorphe, l'application numérique de l'équation (I.31) donne :

$$F_\xi = -1.10^{-11} \text{ dyne ,}$$

pour

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

$$\gamma = \frac{a_{par}}{a_\perp} = 1.05 ;$$

$$r = 8.6 \cdot 10^{-7} \text{ cm ;}$$

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

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

1.2.1.2 Forces d'interaction dues à un champ électrique unidimensionnel.

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

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

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

L'énergie électrostatique du système s'écrit :

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

Chacune des intégrales de cette somme peut s'écrire :

$$\int \int_{S_i} \int_0^{\sigma_i} V d\sigma_i dS_i = \int \int_{S_i} \phi' dS_i \int_0^{\sigma_i} d\sigma_i + \int \int_{S_i} \int_0^{\sigma_i} \phi d\sigma_i dS_i \quad (I.32)$$

Compte tenu de la relation suivante :

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

on peut écrire l'équation (I.32) sous la forme :

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

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

$$W = \frac{1}{2} \sum_i \int \int_{S_i} \phi' \sigma_i dS_i + \frac{1}{2} \sum_i V_i Q_i \quad (I.33)$$

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

Si nous utilisons le formalisme décrit au paragraphe 1.1, qui permet de prendre en compte la nature du substrat, nous pouvons formuler à l'aide des équations (I.9), (I.10) et (I.12) la force résultante de l'application d'un champ électrostatique parallèle au plan du substrat :

$$F_E = -\frac{3 V^2 \epsilon_0}{4 \pi r_{mn}^4} H_{par}^2 G_{par} E^2 \quad (I.34)$$

1.2.1.3 Forces d'interaction électrostatiques entre cristallites chargés

Les forces électrostatiques entre cristallites chargés et isolés peuvent aussi jouer un rôle non négligeable sur le comportement collectif d'une population de cristallites, obtenus

par évaporation thermique sous ultra-vide, et cela durant toutes les étapes de leurs croissance .

A ce sujet, R.B. Marcus et S Quigley ¹⁹. ont enregistré un flux de courant de 10 mA cm⁻² au niveau du substrat lors de la croissance de films de tantale (20-100 Å s⁻¹) obtenus par évaporation thermique à l'aide d'un faisceau d'électrons, ce qui correspond à une arrivée de 3 électrons par atome de tantale sur le substrat. D.B. Dove ²⁰ et K.L. Chokra ²¹, ont par ailleurs considéré les forces électrostatiques attractives entre un cristallite chargé (1 à 7 électrons) et un cristallite non chargé, comme un paramètre pouvant influencer de façon notable la distribution des cristallites au cours de leur formation.

R.B. Marcus . et W.B. Joyce ²², ont étendu les travaux de Dove et Chopra en évaluant numériquement les forces électrostatiques entre deux particules de rayon R₁ et R₂ (sphérique ou semi-sphérique) et chargées respectivement avec q₁ et q₂ charges, à l'aide de l'expression :

$$F_q = - \frac{1}{2} q_1^2 \frac{\partial p_{11}}{\partial r} - q_1 q_2 \frac{\partial p_{12}}{\partial r} - \frac{1}{2} q_2^2 \frac{\partial p_{22}}{\partial r} \quad (I.35)$$

où,

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

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

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

1.2 DISCUSSION

L'évaluation des expressions (I.14), (I.15), (I.18), (I.27), (I.31), (I.34) et (I.35) qui correspondent aux forces d'interaction entre cristallites permet de démontrer, que dans de nombreux cas, ces forces ne sont pas négligeables et que leur existence peut modifier de façon notable les conditions du déplacement des cristallites.

Cette modification peut être assimilée à la manière dont agissent, par exemple, les forces de London sur le mouvement désordonné des molécules d'un gaz. La probabilité pour que deux cristallites soient, à un instant donné, à la distance r l'un de l'autre sera, en présence de ces forces d'interaction, égale à celle qui resulterait du mouvement Brownien multiplié par un facteur de Boltzmann $\text{Exp}[- u(r) / kT]$, où $u(r)$ est l'énergie d'interaction entre les cristallites .

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

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

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

8. Desrousseaux G. et Carlan A., Intergranular forces of dynamic coalescence in very thin films, 1974, J.Appl.Phy. 45,583.
9. Desrousseaux G., Force d'interaction électrostatique que crée, entre grain d'une couche métallique très mince, et entre chacun d'eux et le substrat, la double couche se formant à la surface, Thin Solid Films,1974, 22, 317-321.
10. Stoop L.C.A et Van Der Merwe J.H. , J.Crystal Growth, 1974, 24/25, 289.
11. Stoop L.C.A , The layered structure of epitaxial bicrystals, 1974, Math. Colloquium . University of South Africa.
12. J.C. Zanghi , J.J. Métois et R. Kern, Surface Science, 1975, 52, 556-568..
13. Zanghi J.C., J.J.Métois, R.Erre et R.Kern, Coalescence par chocs intergranulaire dans les couches minces, Thin Solid Films, 1974, 22, 331-350.
14. Ya. Gegusin, A.S. Druyba, V.L. Indenbom and N.N. Ovcharenko, Dislocations formed during the sintering of solids ("sintering rosettes"), Sov. Pyhs. Crystallogr, 1974, 18, 4.
15. N. Cabrera., Sur le processus de formation des couches minces et les déformations et tensions qui en résultent, Surface Science, 1964, 2,320.
16. L.C.A Stoop et J.H.Van der Merve, A simple model for layered growth in small epitaxial island, Thin Solid Films, 1973, 17, 291-309. .
17. Zanghi. J.C, M.Gauch, J.J.Métois and A.Masson, Analysis of the collective behaviour of evaporated gold nuclei: Modification induced by electric fields, Thin Solid Films, 1976, 33, 193-203.
18. J.H.Van der Merve et H.H Wills, On the stress and energies associated with inter-crystalline boundaries, Physical Laboratory, University of Bristol, 1949.
19. Marcus R.B. et Quigley S. 1968, Thin Solid Films, 2, 467.
20. Dove D.B., 1964, J.Appl. Phys. , 35, 2785.
21. Chopra K.L., Thin Film Phenomena, 1969 (McGraw-Hill, New York) p.181.
22. Marcus R.B. et Joyce W.B., 1971, Thin Solid Films, 7, R3.

CHAPITRE II

RELATION ENTRE LA FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE ET LE POTENTIEL D'INTERACTION

Dans ce chapitre, et dans le cadre des objectifs que nous nous sommes fixés, nous nous attacherons à montrer par des considérations de probabilité de configurations d'un ensemble de cristallites, qu'il est possible de déterminer les interactions entre cristallites, si ceux-ci possèdent une mobilité propre sur le plan où ils sont déposés.

Nous serons donc amenés à définir un certain nombre de fonctions de distributions avec leurs propriétés, ce qui nous permettra d'exprimer la probabilité d'observer les différentes configurations d'un ensemble de n cristallites provenant du nombre total N de cristallites présent sur une surface S . La connaissance de ces fonctions, généralement utilisées en mécanique statistique, permet d'exprimer toutes les fonctions thermodynamiques du système, par des fonctions de distributions relativement simples, $n = 1$ et $n = 2$, où n indique le degré de la fonction de distribution.

Malheureusement, comme nous le constaterons plus loin, nous ne pouvons pas nous restreindre au cas $n = 1$ et $n = 2$, du fait que le calcul théorique de la fonction de distribution $n = 2$, entraîne nécessairement la fonction $n = 3$.

Nous commencerons donc par exprimer l'énergie potentielle U de notre système (cristallites en équilibre dynamique sur un plan) sous une forme très générale :

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

où $u(r_{ij})$ est le potentiel d'interaction entre une paire de particules se trouvant respectivement aux points \mathbf{r}_i et \mathbf{r}_j .

Cette expression de l'énergie potentielle n'est valable que si les forces entre les particules sont centrales. Dans ce cas, $u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ dépendra seulement de la distance $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ entre les deux particules.

2.1 CONFIGURATION D'UNE COLLECTION DE CRISTALLITES

L'énergie potentielle du système ainsi définie (équ. II.1), nous sommes en position de définir un ensemble de fonctions de distributions. A cet effet, nous supposerons que la configuration d'un système formé de N cristallites possède une énergie potentielle donnée par la probabilité que le cristallite identifié 1 soit trouvé dans l'élément de surface $d\mathbf{r}_1$ à \mathbf{r}_1 , d'un autre cristallite pris comme origine, le 2 dans $d\mathbf{r}_2, \dots$, et N dans $d\mathbf{r}_N$ peut s'écrire:

$$P^{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = \frac{\text{Exp}[-U/kT]}{Z} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (\text{II.2})$$

$$Z = \int_S \dots \int \text{Exp}[-U/kT] dr_1 \dots dr_N \quad (\text{II.3})$$

où Z est la fonction de distribution et k la constante de Boltzmann.

La probabilité $P^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) dr_1 dr_2 \dots dr_n$ pour que la particule 1 soit observée dans dr_1 à r_1 , 2 dans dr_2 à r_2 , ..., et n dans dr_n à r_n indépendamment de la configuration des $N - n$ cristallites restants, est la somme de toutes les probabilités données par l'équation (II.2) compatible avec la configuration spécifiée des cristallites 1 à n. Elle s'écrit :

$$P^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{\int_S \dots \int \text{Exp}[-U/kT] dr_{n+1} \dots dr_N}{Z} \quad (\text{II.4})$$

et

$$\int_S \dots \int P^{(n)}(r_1, \dots, r_n) dr_1 \dots dr_n = 1$$

(II.5)

Nous définissons maintenant la probabilité d'observer un cristallite quelconque (non nécessairement le cristallite 1 identifié) dans l'élément de surface dr_1 à r_1 , un second dans dr_2 à r_2 , ..., et un autre dans dr_n à r_n :

$$\rho^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) \quad (\text{II.6})$$

$$= \frac{\frac{N!}{(N-n)!}}{\int_S \dots \int \text{Exp}[-U/kT] dr_{n+1} \dots dr_N} Z \quad (\text{II.7})$$

équivalente à la probabilité d'observer un cristallite (pas nécessairement le cristallite identifié 1) dans l'élément de surface dr_1 à r_1 , un second dans dr_2 à r_2 , . . . , et un autre dans dr_n à r_n . Le facteur $\frac{N!}{(N-n)!}$ provient du fait qu'il y a N choix possibles pour le cristallite dans dr_1 , $N - 1$ pour celui dans dr_2, \dots , et $N - n + 1$ pour dr_n ou un total de :

$$N(N - 1) \dots (N - n + 1) = \frac{N!}{(N - n)!} \quad \text{possibilités.}$$

La normalisation de cette dernière probabilité donne :

$$\int_S \dots \int \rho^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) dr_1 \dots dr_n = \frac{N!}{(N-n)!} \quad (\text{II.8})$$

2.1.1 Etude de la fonction de densité $\rho^{(n)}$ pour un système isotrope.

La plus simple des fonctions de distribution $\rho^{(1)}(r_1) dr_1$ est la probabilité que l'un des cristallites du système soit trouvé dans l'élément de surface dr_1 à r_1 si la configuration du système est observée. Si les cristallites ont été ordonnés suivant un réseau sur le plan de clivage du substrat, $\rho^{(1)}(r_1)$ serait une fonction périodique avec un maxima aux points (noeuds) du réseau. Mais, comme cela a été démontré par l'expérience, notre système étant isotrope, tous les points à l'intérieur de la surface considérée sont

équivalents (exception faite de petite surface au voisinage d'hétérogénéités et d'impuretés). Pour un plan de clivage homogène, $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ est indépendant de \mathbf{r}_1 et à partir de l'équation (II.8), nous pouvons écrire :

$$\frac{1}{S} \int_S \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \rho^{(1)} = \frac{N}{S} = \rho_0 \quad (\text{II.9})$$

Ainsi, pour un système isotrope, $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ correspond à la densité moyenne de cristallites par unité de surface S . Par ailleurs, la quantité $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ est la probabilité qu'un cristallite du système soit trouvé dans $d\mathbf{r}_1$ à \mathbf{r}_1 et un autre dans $d\mathbf{r}_2$ à \mathbf{r}_2 si la configuration du système est observée. Dans un système ordonné, $\rho^{(2)}$ dépend en général de \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 même si $\mathbf{r}_{12} = |\mathbf{r}_{12}| = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ est très grand. Par contre, dans un système isotrope, $\rho^{(2)}$ peut dépendre seulement de \mathbf{r}_{12} . Ce qui s'écrit :

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) \quad (\text{II.10})$$

$$\int_S \int_S \rho^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = S \int_S \rho^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) d\mathbf{r}_{12} = N(N-1) \quad (\text{II.11})$$

Si la distribution des cristallites est complètement aléatoire, la probabilité que le cristallite 1 soit dans $d\mathbf{r}_1$ à \mathbf{r}_1 , 2 dans $d\mathbf{r}_2$ à \mathbf{r}_2 , ..., et le n ème dans $d\mathbf{r}_n$ à \mathbf{r}_n s'écrit :

$$\frac{d\mathbf{r}_1}{S} \cdot \frac{d\mathbf{r}_2}{S} \cdots \frac{d\mathbf{r}_n}{S} = P^{(n)} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n \quad (\text{II.12})$$

alors :

$$\rho^{(n)} = \frac{1}{S^n} \frac{N!}{(N-n)!} = \rho_0^n \frac{N!}{N^n (N-n)!} \quad (\text{II.13})$$

Nous pouvons écrire pour une distribution aléatoire de cristallites :

$$\rho^{(1)} = \frac{N}{S} = \rho_0, \quad (\text{II.14})$$

$$\rho^{(2)} = \frac{N(N-1)}{S^2} = \rho_0^2 \left(1 - \frac{1}{N}\right). \quad (\text{II.15})$$

L'équation (II.14) est valable dans un système isotrope que la distribution soit aléatoire ou non.

A partir de l'équation (II.7) nous pouvons écrire :

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \rho^{(1)}(r_1) \dots \rho^{(1)}(r_n), \quad (\text{II.16})$$

Cependant quand les n probabilités, $\rho^{(1)}(r_1) \dots \rho^{(1)}(r_n)$, ne sont pas indépendantes, nous devons introduire une fonction de corrélation $g^{(n)}$, ce qui nous permet d'écrire :

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \rho^{(1)}(r_1) \dots \rho^{(1)}(r_n) g^{(n)}(r_1, \dots, r_n). \quad (\text{II.17})$$

2.1.2 Propriétés de la fonction de corrélation $g^{(n)}$ pour un système isotrope .

Dans un système isotrope , la fonction de corrélation $g^{(n)}$ a les propriétés suivantes :

- . la définition (II.17) se simplifie à :

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \rho^{(1)}(r_1) \dots \rho_0^n g^{(n)}(r_1, \dots, r_n) \quad (\text{II.18})$$

et, à partir des équations (II.7) et (II.8) nous pouvons écrire ,

$$g^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{S^n N!}{N^n (N-n)!} \frac{\int_S \dots \int \text{Exp}[-U/KT] dr_{n+1} \dots dr_n}{Z} . \quad (\text{II.19})$$

L'équation de normalisation pour $g^{(n)}$ à partir de (II.19) s'écrit :

$$\frac{1}{S^n} \int_S \dots \int \text{Exp}[-U/KT] dr_{n+1} \dots dr_n = \frac{N!}{N^n (N-n)!} ; \quad (\text{II.20})$$

à partir des équations (II.10), (II.11) et (II.18), la fonction de corrélation de paire a les propriétés suivantes :

$$g^2(r_1, r_2) = g^2(r_{12}) , \quad (\text{II.21})$$

$$\frac{1}{S} \int_S g^2(r_{12}) dr_{12} = 1 - \frac{1}{N} . \quad (\text{II.22})$$

Cette fonction de corrélation de paire $g^{(n)}$ n'est autre que la fonction de distribution radiale $g(r_{12})$ dont la détermination expérimentale est simple. En effet, la détermination du nombre moyen de cristallites à une distance comprise entre r et $r + dr$ d'un cristallite spécifié pris comme origine, permet d'obtenir directement la fonction $g(r_{12})$.

L'affirmation selon laquelle, dans un système isotrope homogène, toutes les positions des cristallites dans le plan du substrat sont équiprobables est vraie pour chaque

cristallite, à condition que tous les autres cristallites soient positionnés à la suite de leurs interactions . Par contre , si, l'on considère simultanément deux cristallites et que la position du premier est donnée, celle du second n'est pas équiprobable.

2.1.3 Développement de la fonction $\rho^{(n)}$ vers une forme exploitable numériquement .

A partir des équations (II.3) et (II.7) nous pouvons écrire :

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{Z_n}{Z} \quad (\text{II.23})$$

où

$$Z_n = \int_S \dots \int \text{Exp} [- U/KT] dr_{n+1} \dots dr_N \quad (\text{II.24})$$

Nous avons ainsi une solution formelle pour trouver $\rho^{(n)}$, mais pas encore sous une forme utilisable. Le développement qui suit, dont le but principal est l'exploitation numérique de l'équation (II.23) est très proche de celui de Born et Green.

Pour trouver une forme exploitable à l'équation (II.23), nous notons que :

$$\begin{aligned} \rho^{(n+1)}(r_1, \dots, r_{n+1}) dr_{n+1} &= \frac{N!}{(N-n-1)! Z} \int \int \text{Exp} [- U/KT] dr_{n+1} \dots dr_N, \\ &= \frac{N! Z_n}{(N-n-1)! Z}, \quad (\text{II.25}) \\ &= (N-n) \rho^{(n)} \end{aligned}$$

Nous allons considérer maintenant l'effet sur $\rho^{(n)}$ provenant d'un changement dans la position de l'un éléments de surface dr , disons dr_1 . Pour un changement dans la direction x_1 :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n)}{\partial x_1} &= \frac{N!}{(N-n)! Z} \frac{\partial Z^{(n)}(r_1, \dots, r_n)}{\partial x_1} \\ &= \frac{N!}{(N-n)! Z} \int_S \dots \int \frac{\partial}{\partial x_1} (\text{Exp}[-U/kT]) dr_{n+1} \dots dr_N \\ &= -\frac{1}{kT} \frac{N!}{(N-n)! Z} \sum_{j=1}^N \int_S \dots \int \frac{\partial U_{ij}}{\partial x_1} (\text{Exp}[-U/kT]) dr_{n+1} \dots dr_N \end{aligned} \quad (\text{II.26})$$

Dans les termes de cette sommation, le terme $j = 1$ disparaît puisqu'il n'y a pas de terme u_{11} . Par ailleurs, les termes $j = 2, 3, \dots$, n'engageant pas les variables d'intégration ni les termes $\frac{\partial U_{ij}}{\partial x_1}$, peuvent être pris à l'extérieur de l'intégrale. Les termes restants sont tous égaux puisque les variables d'intégration peuvent être permutées sans affecter l'intégrale. D'ici nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho^{(n)}}{\partial x_1} &= -\frac{1}{kT} \frac{N!}{(N-n)! Z} \sum_{j=2}^n \int \dots \int \frac{\partial U_{ij}}{\partial x_1} (\text{Exp}[-U/kT]) dr_{n+1} \dots dr_N \\ &\quad + (N-n) \int \dots \int \frac{\partial U_{1,n+1}}{\partial x_1} (\text{Exp}[-U/kT]) dr_{n+1} \dots dr_N \end{aligned} \quad (\text{II.27})$$

Ceci peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho^{(n)}}{\partial x_1} &= -\frac{1}{kT} \frac{N!}{(N-n)! Z} \left\{ \sum_{j=2}^n \frac{\partial U_{ij}}{\partial x_1} Z_n + (N-n) \frac{\partial U_{1,n+1}}{\partial x_1} Z_{n+1} d\mathbf{r}_{n+1} \right\}, \quad (\text{II.28}) \\ &= -\frac{\rho^{(n)}}{kT} \sum_{j=2}^n \frac{\partial U_{ij}}{\partial x_1} - \int \frac{1}{kT} \frac{\partial U_{1,n+1}}{\partial x_1} \rho^{(n+1)} d\mathbf{r}_{n+1}. \end{aligned}$$

En particulier pour $n = 2$, nous pouvons écrire :

$$\frac{\partial \rho^{(2)}(12)}{\partial x_1} = -\frac{\rho^{(2)}(12)}{kT} \frac{\partial U_{12}}{\partial x_1} - \int \frac{1}{kT} \frac{\partial U_{13}}{\partial x_1} \rho^{(3)}(123) d\mathbf{r}_3. \quad (\text{II.29})$$

puisque U_{13} dépend seulement de \mathbf{r}_{13} , on peut en déduire que :

$$\frac{\partial U_{13}}{\partial x_1} = -\frac{\partial U_{13}}{\partial x_1}$$

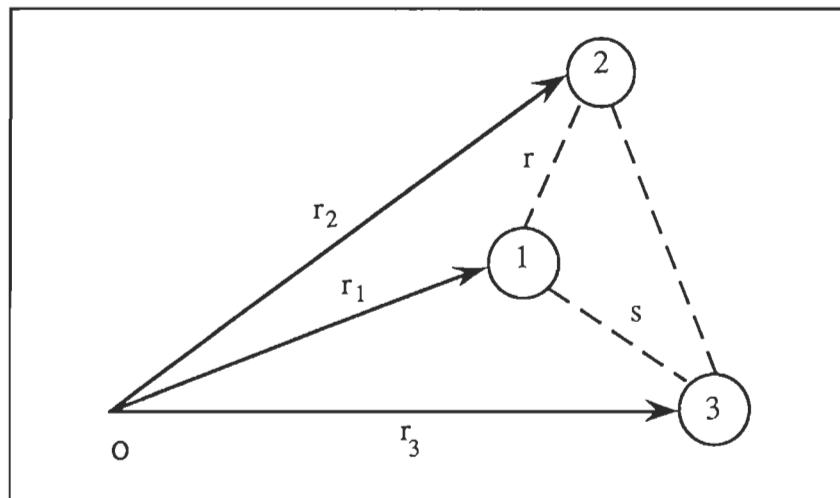


Figure 2.1 Notations utilisées dans le paragraphe 2.1.3.

L'équation (II.29) peut donc s'écrire :

$$\frac{\partial \rho^{(2)}(12)}{\partial x_1} = -\frac{\rho^{(2)}(12)}{kT} \frac{\partial U_{12}}{\partial x_1} + \int \frac{1}{kT} \frac{\partial U_{13}}{\partial x_1} \rho^{(3)}(123) dr_3 \quad (\text{II.30})$$

L'équation pour $\frac{\partial \rho^{(2)}(12)}{\partial y_1}$, est similaire. Avec (II.30), le gradient de $\rho^{(2)}(12)$ s'écrit :

$$\nabla_1 \rho^{(2)}(12) = -\frac{\rho^{(2)}(12)}{kT} \nabla_1 u_{12} + \int \frac{1}{kT} \rho^{(3)}(123) \nabla_3 u_{13} dr_3 \quad (\text{II.31})$$

Si nous reprenons l'équation (II.29) avec les notations de la figure 1, nous pouvons écrire :

$$\frac{kT}{\rho^{(2)}(r_1, r_2)} \frac{\partial \rho^{(2)}(r_1, r_2)}{\partial r_1} = -\frac{\partial u(r)}{\partial r_1} - \int \frac{\partial u(s)}{\partial r_1} \frac{\rho^{(3)}(r_1, r_2, r_3)}{\rho^{(2)}(r_1, r_2)} dr_3 \quad (\text{II.32})$$

où,

$$r = r_2 - r_1 \quad \text{et} \quad s = r_3 - r_1 .$$

2.1.4 Signification physique de l'équation (II.32)

L'analyse du contenu de l'équation (II.32) nous permet de faire les remarques suivantes :

Le premier terme $\frac{\rho^{(3)}(r_1, r_2, r_3) dr_3}{\rho^{(2)}(r_1, r_2)}$, se trouvant sous le signe intégral représente, en

tenant compte de la définition antérieure de $\rho^{(n)}$, la probabilité de trouver un troisième

cristallite dans dr_3 à r_3 quand deux cristallites sont à r_1 et r_2 dans les éléments de surface dr_1 et dr_2 . Le terme $\frac{\partial u(s)}{\partial r_1} \frac{\rho^{(3)}(r_1, r_2, r_3)}{\rho^{(2)}(r_1, r_2)} dr_3$ représente donc la force exercée par la cristallite 3 sur le cristallite 1. L'intégration du terme ci-dessus représente alors la force moyenne exercée par tous les cristallites sur la cristallite 1.

$$F_1 = - \frac{\partial u(r)}{\partial r_1} = kT \frac{\partial \ln \rho^{(2)}(r_1, r_2)}{\partial r_1} \quad (\text{II.33})$$

où $u(r)$ peut être défini comme le potentiel de la force moyenne. Nous pouvons donc, à l'aide de l'équation (II.33), écrire :

$$\rho^{(2)}(r) = \rho_0^{(2)} \exp \left[-\frac{u(r)}{kT} \right] \quad (\text{II.34})$$

Nous sommes donc en position de déterminer le potentiel d'interaction entre cristallites $u(r)$ à l'aide des équations (II.18), (II.33) et (II.34) si ρ_0 , $\rho^{(2)}$ et $\rho^{(3)}$ sont connues.

La difficulté essentielle de la résolution de l'équation (II.32) réside en ce que le noyau de l'intégrale contient une fonction inconnue $\rho^{(3)}$ dont la détermination expérimentale est une opération délicate. Cette fonction $\rho^{(3)}$ est définie comme la densité de probabilité de trouver simultanément trois cristallites aux positions r_1 , r_2 , r_3 . Il est nécessaire de remplacer $\rho^{(3)}$ par une approximation²³. L'approximation généralement utilisée, est connue sous le nom de principe de superposition. Elle est donnée par :

$$\rho^{(3)} = \rho_0^3 g^{(3)}$$

avec l'approximation sous la forme de :

$$g^{(3)} = g^{(2)}(r_{12}) g^{(2)}(r_{23}) g^{(2)}(r_{31}) \quad (\text{II.35})$$

L'utilisation de ce principe de superposition supprime les corrélations de paires. Il convient de noter cependant, que cette approximation est nettement supérieure à la réduction du problème de N corps au problème d'un seul corps, utilisée dans certaines théories du comportement collectif des particules. Cette théorie permet d'éliminer toutes les corrélations entre les positions des particules.

L'introduction de cette approximation dans l'équation (II.32) donne une expression de la forme :

$$-kT \frac{\partial \rho^{(2)}(r_1, r_2)}{\partial r_1} = -\frac{\partial u(r)}{\partial r_1} + \frac{1}{\rho_0^3} \int \frac{\partial u(s)}{\partial r_1} \rho^{(2)}(s) \rho^{(2)}(t) dr_3 \quad (\text{II.36})$$

qui est une équation intégro-différentielle ne possédant pas de solution analytique. Nous voyons donc immédiatement, que la connaissance de la densité moyenne ρ_0 et de $\rho^{(2)}$ permettra la détermination du potentiel d'interaction $u(r)$ par une méthode itérative.

2.2 Aproximation de BORN GREEN et YVON à deux dimensions.

Les équations intégrales reliant la fonction de corrélation $g(r)$ et le potentiel interatomique $u(r)$ ont été développées par Born Green et Yvon²⁴ pour le cas en trois dimensions. Johnson et al²⁵ ont convertit ces équations pour pouvoir les résoudre avec une méthode numérique . Cependant , une expression des équations de B.G .Y en deux dimensions n'était pas encore disponible à cause de sa complexité.

Ce travail vise à résoudre numériquement les équations intégrales de B.G.Y en deux dimensions. Pour cela , nous présenterons ici les travaux de Elisio M Chan²⁶ qui consistent à trouver une expression des équations en deux dimensions pouvant être résolue numériquement.

Pour alléger l'écriture dans les expressions qui suivent , nous effectuerons un changement de notation, en remplaçant $\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\dots,\mathbf{r}_n)$ par $N^n(1,2,\dots,N)$.

L'équation (II.36) devient :

$$\begin{aligned} kT \frac{\mathbf{r}_{12}}{r_{12}} \frac{\partial N^{(2)}}{\partial r_{12}} &= - \frac{\mathbf{r}_{12}}{r_{12}} \frac{du(r_{12})}{dr_{12}} + \\ \frac{1}{\rho_0^3} \int - \frac{\mathbf{r}_{13}}{r_{13}} \frac{du(r_{13})}{dr_{13}} N^{(2)}(13) N^{(2)}(23) dr_3 . \end{aligned} \quad (\text{II.37})$$

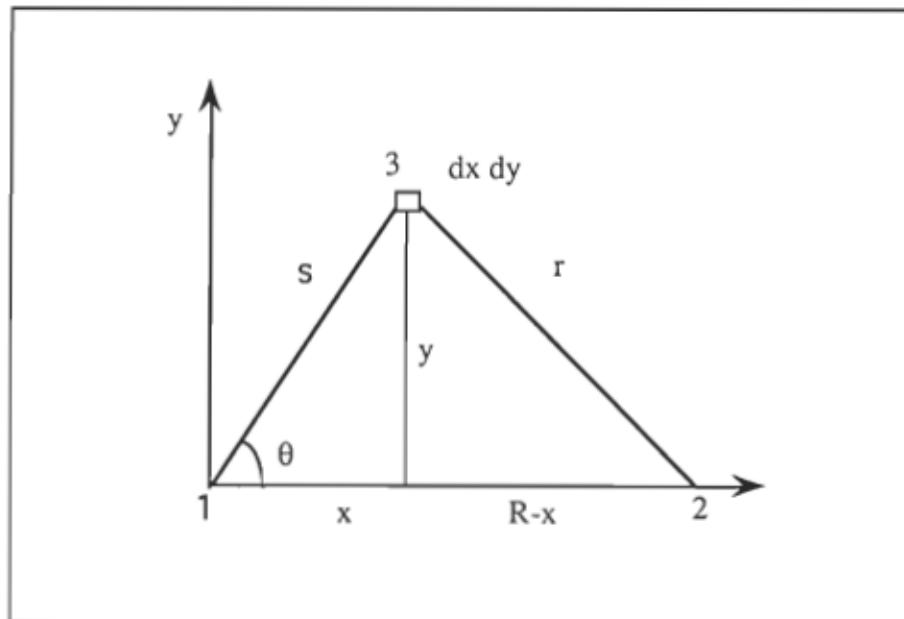


Figure 2.2 Coordonnées bipolaires des cristallites (1,2,3)

Si on projette cette équation sur l'axe du vecteur unitaire $\frac{\mathbf{r}_{12}}{r_{12}}$ avec $\frac{\mathbf{r}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12}}{r_{12} r_{12}} = 1$, on obtient :

$$kT \frac{\partial N^{(2)}}{\partial r_{12}} = -u'(r_{12}) + \frac{1}{\rho_0^3} \int -\frac{\mathbf{r}_{13} \cdot \mathbf{r}_{12}}{r_{13} r_{12}} u'(r_{13}) N^{(2)}(13) N^{(2)}(23) dr_3 . \quad (\text{II.38})$$

Pour plus de commodité dans la présentation, on utilise les coordonnées bipolaires.

Pour cela, on pose : $R = r_{12}$, $s = r_{13}$, $r = r_{23}$.

A partir de la figure 2.2, nous pouvons écrire :

$$r_{13} \cdot r_{12} = r_{13} r_{12} \cos \theta , \quad (\text{II.39})$$

avec

$$\cos \theta = \frac{x}{s} .$$

De l'égalité (II.39) on peut écrire que :

$$\cos \theta = \frac{\mathbf{r}_{13} \cdot \mathbf{r}_{12}}{r_{13} r_{12}} .$$

D'autre part

$$y^2 + x^2 = s^2 \text{ et } y^2 + (R-x)^2 = r^2 ,$$

d'où :

$$x = \frac{s^2 - r^2 + R^2}{2R} \text{ et } y = (s^2 - x^2)^{1/2} = \frac{\Gamma}{2R},$$

avec

$$\Gamma = [2R^2(s^2 + r^2) - R^4 - (s^2 - r^2)^2]^{1/2}. \quad (\text{II.40})$$

L'équation (II.39) devient :

$$\cos \theta = \frac{\mathbf{r}_{13} \cdot \mathbf{r}_{12}}{r_{13} r_{12}} = \frac{s^2 - r^2 + R^2}{2Rs}. \quad (\text{II.41})$$

Remplaçons $\cos\theta$ dans l'équation (II.38), nous obtenons :

$$kT \frac{\partial N^{(2)}(R)}{\partial R} = -u'(r_{12}) + \frac{1}{\rho_0^3} \int_S \frac{s^2 - r^2 + R^2}{2Rs} u'(s) N^{(2)}(s) N^{(2)}(r) dr_3. \quad (\text{II.42})$$

L'élément de volume en deux dimensions dans les coordonnées bipolaires est donné par :

$$dr_3 = dx dy = \frac{s r}{y R} ds dr. \quad (\text{II.43})$$

C'est la présence de y (y n'apparaît pas dans le cas d'un système à trois dimensions), qui rend le cas bidimensionnel difficile à résoudre. Le terme y peut s'écrire en fonction de s et r comme suit :

$$y = \frac{\Gamma}{2R}. \quad (\text{II.44})$$

Substituant (II.40), (II.43) et (II.44) dans l'équation (II.42). On obtient :

$$kT \frac{\partial \ln N^{(2)}(R)}{\partial R} = -u'(r_{12}) + \frac{1}{\rho^3} \int_0^\infty ds \int_{|R-s|}^{R+s} \frac{(s^2 - r^2 + R^2) N^{(2)}(s) N^{(2)}(r)}{R \Gamma} u'(s) r dr .$$

(II.45)

On peut remplacer $N^{(2)}(r)$ par $N^{(2)}(r) - \rho^2$ du fait de l'homogénéité et de l'équation du premier moment :

$$-kT \frac{\partial N^{(1)}}{\partial r} = 0 = \int N^{(2)}(r_{12}) \frac{\partial u(r_{12})}{\partial r_1} dr_2 .$$

(II.46)

Si on écrit $N^{(2)}(X) = \rho^2 g(X)$, l'équation (II.45) devient :

$$-\frac{\partial}{\partial R} [kT \ln g(R) + u(R)] = \rho \int_0^\infty ds u'(s) g(s) \int_{|R-s|}^{R+s} \frac{(s^2 - r^2 + R^2) r [g(r) - 1]}{R \Gamma} dr$$

(II.47)

On interchange l'ordre d'intégration de r et R . La figure 2.3 montre la région d'intégration qui doit être divisée en trois régions I, II et III.

Après intégration sur R entre $R = R_1$ et $R = R_2 = \infty$, on obtient

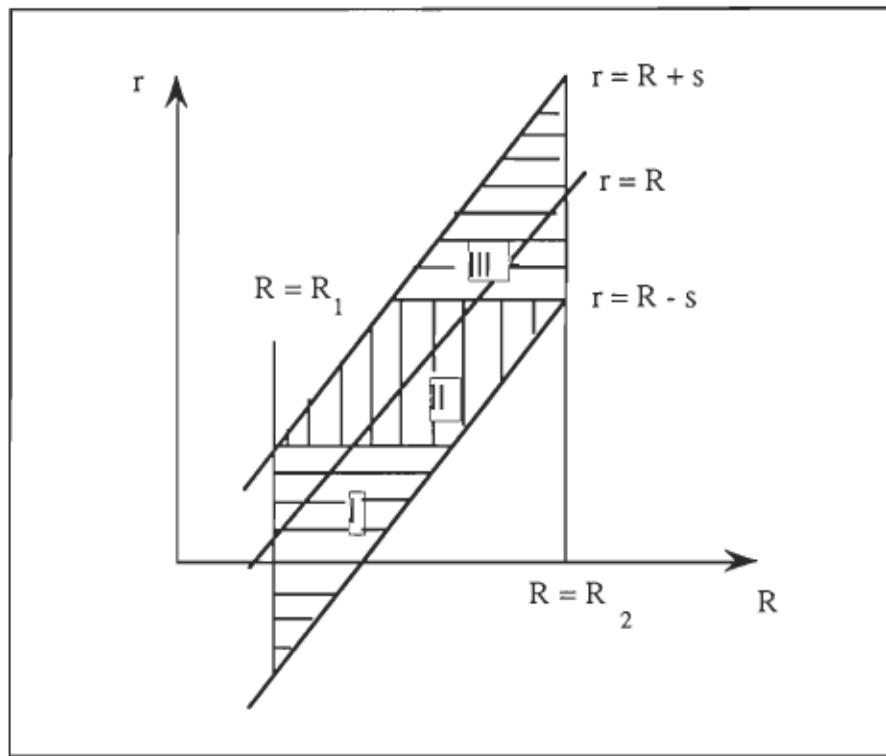


Figure 2.3 Régions d'intégration sur r et R .

$$- \lim_{R_2 \rightarrow \infty} \{kT \ln g(R) + u(R)\} + kT \ln g(R_1) + u(R_1) =$$

$$\lim_{R_2 \rightarrow \infty} \int_0^\infty u'(s) g(s) ds \int_{R_1}^{R_2} dR \int_{R-s}^{R+s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R \Gamma} (g(r) - 1) r dr \quad (\text{II.48})$$

Le terme $\lim_{R_2 \rightarrow \infty} \{kT \ln g(R) + u(R)\}$ est nul du fait que quand $R_2 \rightarrow \infty$, $g \rightarrow 1$ et $u \rightarrow 0$.

Le changement d'ordre d'intégration entre r et R nous donne alors

$$\int_{R_1}^{R_2} dR \int_{R-s}^{R+s} dr =$$

$$\int_{R_1-s}^{R_1+s} dr \int_{R_1}^{r+s} dR + \lim_{R_2 \rightarrow \infty} \int_{R_1+s}^{R_2-s} dr \int_{r-s}^{r+s} dR + \lim_{R_2 \rightarrow \infty} \int_{R_2-s}^{R_2+s} dr \int_{r-s}^{R_2} dR$$

(1)

(2)

(3)

Calculons maintenant l'intégrale suivante :

$$\begin{aligned} \int_A^B \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R \Gamma} dR &= \int_A^B \frac{R}{\Gamma} dR + (s^2 - r^2) \int_A^B \frac{dR}{R \Gamma}, \\ &= I_1(A+B) + (s^2 - r^2) I_2(A+B) = I(A, B). \end{aligned}$$

Pour cela, nous utilisons une formule très importante qui s'écrit de la façon suivante :

$$\int [(a + bx)(c + dx)]^{-1/2} dx = -(-bd)^{-1/2} \sin^{-1} \left(\frac{2bdx + ad + bc}{bc - ad} \right); \text{ pour } (b>0, d>0)$$

La prochaine étape sera la transformation des arguments des intégrales I_1 et I_2

sous la forme suivante :

$$[(a + bx)(c + dx)]^{-1/2}.$$

On a

$$\Gamma^{-1} = [2R^2(s^2 + r^2) - R^4 - (s^2 - r^2)^2]^{-1/2},$$

$$= [(-(s+r)^2 + R^2)((s-r)^2 - R^2)]^{-1/2}.$$

Donc

$$\frac{R}{\Gamma} dR = \frac{1}{2} [(-(s+r)^2 + R^2)((s-r)^2 - R^2)]^{-1/2} dR^2,$$

ce qui donne pour la première intégrale :

$$I_1(A+B) = \int_A^B \frac{R}{\Gamma} dR,$$

$$= \frac{1}{2} \int_A^B [(-(s+r)^2 + R^2)((s-r)^2 - R^2)]^{-1/2} dR^2,$$

$$= \frac{1}{2} \int_{A^2}^{B^2} [(-(s+r)^2 + x)((s-r)^2 - x)]^{-1/2} dx, \text{ avec } (x = R^2)$$

$$= \frac{1}{2} \left[-\sin^{-1} \left(\frac{-2x + (s+r)^2 + (s-r)^2}{(s-r)^2 - (s+r)^2} \right) \right]_{A^2}^{B^2},$$

$$= \frac{1}{2} \left[\sin^{-1} \left(\frac{s^2 + r^2 - B^2}{2rs} \right) - \sin^{-1} \left(\frac{s^2 + r^2 - A^2}{2rs} \right) \right].$$

D'autre part, on peut écrire :

$$\Gamma = [2R^2(s^2 + r^2) - R^4 - (s^2 - r^2)^2]^{1/2},$$

$$= \left[\frac{2}{u^2} (s^2 + r^2) - \frac{1}{u^4} - (s^2 - r^2)^2 \right]^{1/2} \quad \text{avec } u = \frac{1}{R}.$$

Donc

$$R\Gamma = \frac{1}{u^3} [2(s^2 + r^2) u^2 - 1 - (s^2 - r^2)^2 u^4]^{1/2},$$

Par la suite, nous trouvons pour :

$$\frac{dR}{R\Gamma} = -\frac{1}{2} [2(s^2 + r^2) u^2 - 1 - (s^2 - r^2)^2 u^4]^{-1/2} du^2,$$

ce qui donne pour la deuxième intégrale :

$$\begin{aligned} I_2(A + B) &= \int_A^B \frac{dR}{R\Gamma}, \\ &= -\frac{1}{2} \int_{1/A}^{1/B} [2(s^2 + r^2) u^2 - 1 - (s^2 - r^2)^2 u^4]^{-1/2} du^2, \\ &= -\frac{1}{2} \int_{1/A}^{1/B} [(-1 + (s + r)^2 u^2)(1 - (s - r)^2 u^2)]^{-1/2} du^2. \end{aligned}$$

Faisons le changement de variable ($x = u^2$) :

$$\begin{aligned} &= \int_{1/A^2}^{1/B^2} [(-1 + (s + r)^2 x)(1 - (s - r)^2 x)]^{-1/2} dx, \\ &= -\frac{1}{2} \left[-\frac{1}{(s^2 - r^2)} \sin^{-1} \frac{-2(s^2 - r^2)^2 x + (s - r)^2 + (s + r)^2}{(s + r)^2 - (s - r)^2} \right]_{1/A^2}^{1/B^2}, \\ &= \frac{1}{2(s^2 - r^2)} \left[\sin^{-1} \frac{-(s^2 - r^2)^2 + B^2(s^2 + r^2)}{2rsB^2} \right] - \frac{1}{2(s^2 - r^2)} \left[\sin^{-1} \frac{s^2 + r^2 - A^2(s^2 + r^2)}{2rsA^2} \right]. \end{aligned}$$

Maintenant, nous pouvons évaluer I_1 , I_2 et par la suite $I(A,B)$ dans les trois régions désignées dans la figure 2. 3.

Région 1 :

$$I(R_1, r+s) = I_1(R_1, r+s) + (s^2 - r^2) I_2(R_1, r+s),$$

$$\begin{aligned} I_1(R_1, r+s) &= \frac{1}{2} \left[\sin^{-1} \left(\frac{s^2 + r^2 - (r+s)^2}{2rs} \right) - \sin^{-1} \left(\frac{s^2 + r^2 - R_1^2}{2rs} \right) \right], \\ &= \frac{1}{2} \left[\sin^{-1}(-1) - \sin^{-1} \left(\frac{s^2 + r^2 - R_1^2}{2rs} \right) \right], \end{aligned}$$

$$I_2(R_1, r+s) =$$

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2(s^2 - r^2)} \left[\sin^{-1} \frac{(s^2 - r^2)^2 + (s^2 + r^2)(r+s)^2}{2rs(r+s)^2} - \sin^{-1} \frac{(s^2 - r^2)^2 + (s^2 + r^2)R_1^2}{2rsR_1^2} \right], \\ &= \frac{1}{2(s^2 - r^2)} \left[\sin^{-1}(1) - \sin^{-1} \frac{(s^2 - r^2)^2 + (s^2 + r^2)R_1^2}{2rsR_1^2} \right]. \end{aligned}$$

Ce qui implique que :

$$\begin{aligned} I(R_1, r+s) &= \frac{1}{2} \left[-\frac{\pi}{2} - \sin^{-1} \frac{s^2 + r^2 - R_1^2}{2rs} + \frac{\pi}{2} - \sin^{-1} \frac{(s^2 - r^2)^2 + (s^2 + r^2)R_1^2}{2rsR_1^2} \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\sin^{-1} \frac{R_1^2 - (s^2 + r^2)}{2rs} - \sin^{-1} \frac{(s^2 + r^2)R_1^2 - (s^2 - r^2)^2}{2rsR_1^2} \right] \\ &= \frac{1}{2} [\sin^{-1} Z_1 - \sin^{-1} Z_2] \end{aligned}$$

avec

$$Z_1 = \frac{R_1^2 - (s^2 + r^2)}{2rs},$$

$$Z_2 = \frac{(s^2 + r^2) R_1^2 - (s^2 - r^2)^2}{2 r s R_1^2} .$$

Région 2 :

$$I(r - s, r + s) = I_1(r - s, r + s) + (s^2 - r^2) I_2(r - s, r + s) ,$$

$$\begin{aligned} I_1(r - s, r + s) &= \frac{1}{2} \left[\sin^{-1} \frac{s^2 + r^2 - (r + s)^2}{2 r s} - \sin^{-1} \frac{s^2 + r^2 - (r - s)^2}{2 r s} \right] , \\ &= \frac{1}{2} [\sin^{-1} (-1) - \sin^{-1} (1)] , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_2(r - s, r + s) &= \frac{1}{2(s^2 - r^2)} \times \\ &\left[\sin^{-1} \frac{-(s^2 - r^2)^2 + (r^2 + s^2)(r + s)^2}{2 r s (r + s)^2} - \sin^{-1} \frac{-(s^2 - r^2)^2 + (r^2 + s^2)(r - s)^2}{2 r s (r - s)^2} \right] \\ &= \frac{1}{2(s^2 - r^2)} [\sin^{-1} (1) - \sin^{-1} (-1)] . \end{aligned}$$

Donc

$$I(r - s, r + s) = \frac{1}{2} [\sin^{-1} (-1) - \sin^{-1} (1) + \sin^{-1} (1) - \sin^{-1} (-1)] = 0 .$$

Région 3 :

$$[I(r - s, R_2) = I_1(r - s, R_2) + I_2(r - s, R_2)] ,$$

$$I_1(r - s, R_2) = \frac{1}{2} \left[\sin^{-1} \frac{s^2 + r^2 - R_2^2}{2 r s} - \sin^{-1} \frac{s^2 + r^2 - (r - s)^2}{2 r s} \right] ,$$

$$= \frac{1}{2} \left[\sin^{-1} \frac{s^2 + r^2 - R_2^2}{2rs} - \sin^{-1}(1) \right],$$

$$\begin{aligned} I_2(r-s, R_2) &= \frac{1}{2(s^2 - r^2)} \left[\sin^{-1} \frac{-(s^2 - r^2)^2 + R_2^2(s^2 + r^2)}{2rsR_2^2} - \sin^{-1} \frac{s^2 + r^2 - (r-s)^2(s^2 + r^2)}{2rs(r-s)^2} \right], \\ &= \frac{1}{2(s^2 - r^2)} \left[\sin^{-1} \frac{-(s^2 - r^2)^2 + R_2^2(s^2 + r^2)}{2rsR_2^2} - \sin^{-1}(-1) \right]. \end{aligned}$$

Donc

$$\begin{aligned} I(r-s, R_2) &= \frac{1}{2} \left[\sin^{-1} \frac{-(s^2 - r^2)^2 + R_2^2(s^2 + r^2)}{2rsR_2^2} + \frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{2} + \sin^{-1} \frac{s^2 + r^2 - R_2^2}{2rs} \right], \\ &= -\frac{1}{2} [\sin^{-1}(Z_1) + \sin^{-1}(Z_2)], \end{aligned}$$

avec

$$Z_1 = \frac{(s^2 - r^2)^2 - R_2^2(s^2 + r^2)}{2rsR_2^2} \quad \text{et} \quad Z_2 = \frac{s^2 + r^2 - R_2^2}{2rs}.$$

$I(r-s, R_2)$ reste fini quand $R_2 \rightarrow \infty$ et,

$r(g(r) - 1) \rightarrow 0$ quand $r \rightarrow \infty$.

Donc,

$$\lim_{R_2 \rightarrow \infty} \int_{R_2 - s}^{R_2 + s} r [g(r) - 1] I(r-s, R_2) dr = 0.$$

Finalement, seule la région 1 contribue dans l'équation (II.36) :

$$\begin{aligned}
kT \ln g(R_1) + u(R_1) &= r \int_0^\infty u'(s) g(s) ds \int_{R_1 - s}^{R_1 + s} r(g(r) - 1) dr \int_{R_1}^{r+s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R \Gamma} dR , \\
&= \frac{\rho}{2} \int_0^\infty u'(s) g(s) ds \int_{R_1 - s}^{R_1 + s} r(g(r) - 1) [\sin^{-1}(Z_1) - \sin^{-1}(Z_2)] dr .
\end{aligned}$$

En omettant l'indice 1 de R dans l'équation ci-dessus, on obtient

$$kT \ln g(R) + u(R) = \rho \int_0^\infty u'(s) g(s) K_{BGY}(R, s) ds ,$$

avec

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

Nous trouvons finalement une équation donnant le potentiel d'interaction entre deux particules en fonction de la fonction de distribution $g(r)$ de la forme :

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

avec

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

Nous avons obtenu comme résultat final, trois équations dont la résolution peut se faire numériquement :

$$u(R) = - kT \ln g(R) + \rho I_{BGY}(R), \quad (II.49)$$

où

$$I_{BGY}(R) = \int_0^\infty \frac{u'(s)}{kT} g(s) K_{BGY}(R, s) ds , \quad (II.50)$$

et

$$K_{BGY}(R, s) = \frac{1}{2} \int_{|R-s|}^{R+s} r (g(r) - 1) [\sin^{-1}(Z_1) - \sin^{-1}(Z_2)] dr , \quad (II.51)$$

avec

$$Z_1 = \frac{R_1^2 - (s^2 + r^2)}{2rs} , \quad (II.52)$$

et

$$Z_2 = \frac{(s^2 + r^2) R_1^2 - (s^2 - r^2)^2}{2rs R_1^2} . \quad (II.53)$$

2.3 Discussion

Nous avons présenté dans ce chapitre, les approximation de Born, Green et Yvon dans le cas d'un système à deux dimensions sous forme d'équations reliant le potentiel

d'interaction $u(r)$ et la fonction de distribution radiale $g(r)$. La résolution numérique de ces équations devrait nous permettre de déterminer avec grande précision, l'ordre de grandeur des forces qui peuvent exister entre les cristallites d'Au sur un substrat de (100)KCl. Dans le chapitre suivant, nous allons décrire la partie expérimentale et l'analyse numérique des équations reliant le potentiel d'interaction à la fonction de distribution radiale.

23. Kirkwood J.D, J.Chem.Phys., 3, 300, 1935.
24. M.Born and H.S. Green, A general kinetic theory of liquids, Cambridge at the University press, 1949.
25. M.D.Johnson, P. Hutchinson et N.H. March, Ion-Ion oscillatory potentiel in liquid metals, 1964, Proc.R.Soc. A 282, 283.
26. Elision M.Chan, Two dimensional Born-Green-Yvon and other integral eqation, J. Phys. C: Solid State Phys., 10, 1977.

CHAPITRE III

ANALYSE NUMERIQUE ET PRESENTATION DES RESULTATS

Dans ce chapitre, nous présenterons les méthodes numériques que nous avons utilisées pour déterminer le potentiel d'interaction $u(r)$ à partir de la fonction de distribution radiale $g(r)$. Pour cela nous avons résolu numériquement les intégrales de Born, Green et Yvon pour un ensemble de données expérimentales .

Nous débuterons par une brève description de l'expérience réalisée par J.C. Zanghi , pour receuillir les données résultant de la déposition des particules d'Au sur un substrat (100)KCl . Nous exposerons ensuite la méthode qu'il a utilisée pour mesurer les distances qui séparent tous les cristallites, une fois à l'équilibre sur le substrat, méthode qui mènera à la détermination de la fonction de distribution radiale. Ces données expérimentales serviront ultérieurement à la recherche du potentiel d'interaction entre cristallites.

3.1 TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES D'ANALYSE

Le dispositif expérimental utilisé par cet auteur pour la réalisation des dépôts sur une couche mince, devait répondre aux exigences suivantes :

- Le système de pompage de l'enceinte ultra-vide où sont préparées les couches minces, doit permettre d'obtenir une pression résiduelle de 10^{-12} torr pendant toutes les opérations.
- Pour une série d'expériences et des conditions expérimentales fixées, il est souhaitable, par souci de reproductibilité des dépôts, de les réaliser sans avoir à faire une remise à l'air de l'enceinte.

Pour toutes ces raisons, le montage expérimental utilisé par Zanghi et son équipe (voir fig.3.1.a) comporte une enceinte à ultra-vide construite au laboratoire et généralement employée pour des études de cinétique de coalescence. Celle ci est construite autour d'un tube d'inox de 400 mm de diamètre et 500 mm de hauteur, sur lequel sont soudées sept pompes ioniques d'une vitesse de pompage de 5000 l/sec chacune. La partie supérieure de l'enceinte est constituée par une couronne sur laquelle est posée une cloche en pyrex dont l'étanchéité est assurée par un joint viton. Quatorze brides sont disposées radialement sur la couronne supérieure . Un vide plus poussé peut être obtenu par un système de pompage cryogénique constitué d'un serpentin de 12 m de long dans lequel on peut faire circuler de l'air liquide par gravité. Ce pompage additionnel permet une diminution de pression résiduelle à 10^{-12} torr et la vitesse de pompage est évaluée à 20.000 l/sec.

Un carrousel, sur lequel sont disposés neuf cristaux pouvant tourner indépendamment les uns des autres, est placé sur la partie supérieure de l'enceinte à ultra-vide au niveau des quatorze brides. Un passage tournant est utilisé pour la rotation d'un index souple qui entraîne successivement les échantillons dans les positions choisies. Initialement, tous les cristaux sont réunis dans un premier four où ils sont dégazés sous ultra-vide à

150⁰ C pendant 15 minutes. Un deuxième four permet de maintenir le cristal à une température (Ts) comprise entre - 150⁰ C et + 350⁰ C durant la réalisation du dépôt. Un cliveur mécanique est commandé de l'extérieur de l'enceinte, par un passage de translation . Un des cristaux choisis est conduit à l'aide de l'index souple devant le marteau qui exécute le clivage. Ce clivage est effectué lorsque le cristal atteint une température de T_s (Voir fig. 3.1.b).

Ce cristal ainsi clivé, est immédiatement conduit devant une cellule de Knudsen localisée dans une enceinte annexe ayant un pompage ionique indépendant mais qui communique avec l'enceinte principale par un collimateur centré dans l'une des quatorze brides de la couronne supérieure.

Après le dépôt d'Au sur le cristal, celui-ci est déposé entre les mâchoires d'un four F2 préalablement porté à la température de recuit T_a. A la fin des expériences, tous les cristaux se trouvent réunis sur un rail de cuivre, et un évaporateur de carbone disposé face à ce rail permet de figer définitivement tous les dépôts qui seront ensuite observés par microscopie électronique.

3.1.1 Caractérisation des dépôts .

A l'aide du montage expérimental décrit dans le paragraphe précédent, les opérateurs condensent un flux métallique d'Au compris entre 1,2 10¹³ atomes cm⁻² sec⁻¹ et 4 10¹⁴ atomes cm⁻² sec⁻¹ pendant 15 à 90 secondes sur une surface d'un cristal ionique (100) KCL fraîchement clivé sous ultra-vide et maintenu à la température T_s. L'Au est évaporé à partir de la cellule de Knudsen. Le dépôt de carbone servant de

réplique de transfert est effectué immédiatement après le recuit à une température T_a pendant un temps t_a .

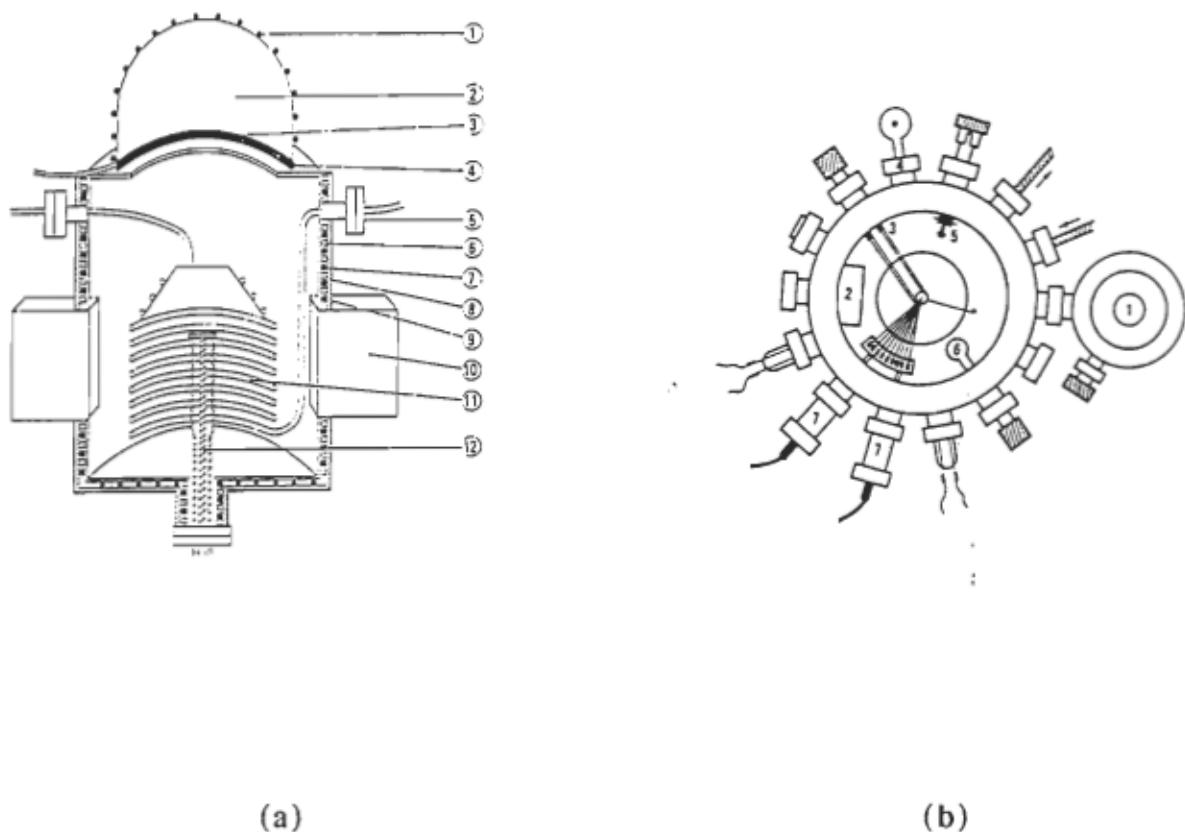


Figure 3.1 Montage utilisé pour la déposition des couches minces.
Enceinte ultra-vide :

- 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 chaude; 7) cordon chauffant;
- 8) amiante; 9) tôle d'Al; 10) élément de pompe ionique;
- 11) serpentin d'air liquide; 12) sublimateur de titane.

En utilisant la méthode de réplique transfert, on a pu observer au microscope électronique la surface (100) du cristal ionique dont la décoration par l'Au a permis de définir l'homogénéité des surfaces étudiées.

Sur des zones exemptes de gradins monoatomiques, la micro-diffraction électronique sélective indique l'orientation des cristallites et la micrographie électronique de cette même zone nous renseigne sur la granulométrie par l'intermédiaire des histogrammes de taille des cristallites.

Les collections de cristallites ainsi observées sont caractérisées par cinq grandeurs qui sont respectivement :

- La diffraction électronique par transmission (texture ou épitaxie).
- La densité moyenne de cristallites par unité de surface du substrat.
- La taille moyenne $\langle d \rangle$ des cristallites formant une même collection.
- La dispersion de taille σ (écart type) de la collection de cristallite.
- La distribution radiale des cristallites sur le plan du substrat.

Sur une surface d'étude S , les cristallites sont classés (à l'aide d'un analyseur d'image) dans des tranches granulométriques d_i , $d_i + \Delta d$ contenant chacune n_i cristallites. On définit la densité moyenne de cristallite par :

$$\rho_o = \frac{1}{S} \sum_{i=1}^{\infty} n_i \quad (\text{III.1})$$

L'histogramme de taille représente une distribution statistique des tailles dont le moment d'ordre 1 est la valeur moyenne $\langle d \rangle$ des tailles. Cette dernière s'écrit :

$$\langle d \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i d_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} = \frac{1}{\rho_0} \sum_{i=1}^{\infty} n_i d_i \quad (\text{III.2})$$

Par définition, l'écart type σ est la racine positive du moment d'ordre 2 de la distribution statistique de cristallites :

$$\bar{\sigma}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i d_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} - \left(\frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i d_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \right)^2, \quad (\text{III.3})$$

soit

$$\bar{\sigma}^2 = \langle d^2 \rangle - \langle d \rangle^2.$$

Il a été démontré par Métois, d'une façon expérimentale, qu'il existe un échantillonage minimal ($n \sim 1500$ cristallites) au dessous duquel l'histogramme de taille des cristallites ne caractérise plus la distribution. Pour évaluer le diamètre moyen $\langle d \rangle$ des cristallites avec un risque d'erreur inférieur à 5 %, il est nécessaire de faire l'analyse sur un échantillon contenant environ 2000 cristallites. Pour un tel échantillonage, la fiabilité de l'analyseur de particules sera de plus au moins 1 Å sur la dispersion de taille des histogrammes.

Les échantillons utilisés par Zanghi comportant une moyenne de 500.000 cristallites, les fonctions de distribution radiales obtenues à partir de ces échantillons sont donc

d'une grande précision. C'est d'ailleurs une des raisons qui nous a poussé à faire ce travail.

3.1.2 Détermination de la fonction de distribution radiale $g(r)$ d'une collection de cristallites sur un substrat.

Pour déterminer la présence d'un éventuel potentiel d'interaction entre les cristallites formant une couche mince obtenue par évaporation thermique sous ultra-vide, il est nécessaire de connaître la fonction de corrélation telle que nous l'avons définie au paragraphe 1.2 du chapitre II . Cette fonction correspond à la fonction de distribution radiale.

Par la mesure de coordonnées (x, y) des cristallites déposés dans le plan du substrat, il est possible d'obtenir $g(r)$ d'une façon extrêmement simple. En effet, la détermination du nombre de cristallites situés à une distance comprise entre r et $r + dr$ d'un cristallite spécifié comme origine, donne directement la fonction $g(r)$.

Ceci peut être vérifié de la manière suivante :

- La probabilité qu'un cristallite particulier soit dans dr_1 à r_1 pendant qu'un autre est dans dr_2 à r_2 s'écrit :

$$(N - 1) P^{(2)}(r_{12}) dr_1 dr_2 = \frac{\rho_0^2}{N} g^{(2)}(r_{12}) dr_1 dr_2 , \quad (\text{III.4})$$

alors, il s'en suit que si un cristallite spécifié est fixé à r_1 , la probabilité d'observer un second (non spécifié) dans dr_2 à r_2 est donnée par :

$$\text{const.} \times g^{(2)}(r_{12}) dr_2 . \quad (\text{III.5})$$

Si nous intégrons cette expression sur S pour évaluer la constante, nous obtenons :

$$\text{const.} \times \int_S g^{(2)}(r_{12}) dr_{12} = N - 1, \quad (\text{III.6})$$

puisque tous les cristallites, excepté celui fixé à r_1 , doivent être pris en compte dans l'intégration sur S . A partir des équations (II.4) et (II.22) du chapitre II, la constante est égale à ρ_0 . D'ici, on peut admettre que la probabilité d'observer un second cristallite spécifié est à r_1 peut s'écrire :

$$\rho_0 g^{(2)}(r) 2 \pi r dr , \quad (\text{III.7})$$

où,

$$\int_S g^{(2)}(r) 2 \pi r dr = N - 1 . \quad (\text{III.8})$$

3.1.3 Méthode expérimentale pour déterminer la fonction $g(r)$.

Pour déterminer la fonction $N(r,dr) = g(r) 2\pi r dr$, les coordonnées (x,y) des cristallites sont mesurées sur une surface de travail d'environ 10^{-6} cm^2 . Cette surface de travail est obtenue par microscopie électronique avec un agrandissement de 40.000. Un tirage photographique fournira un agrandissement de 400.000. Un exemple d'une telle

micrographie est présenté sur la figure 3.3 . Elle montre une population de cristallites d'Au déposée sur la plan (100) d'un substrat de KCl à la température de 373° K. Les coordonnées des cristallites sur la micrographie électronique sont repérés par un système de balayage électronique du plan sur lequel sont déposé les cristallites. Les informations obtenues sont ensuite analysées à l'aide d'un analyseur d'images. Les fonctions de distribution radiales obtenues par Zanghi serviront de base à ce travail . Elles sont présentées dans la tableau I. Les colonnes 2 à 7 représentent, les différentes fonctions de distributions pour différentes densités, en fonction de la distance "r" séparant deux cristallites.

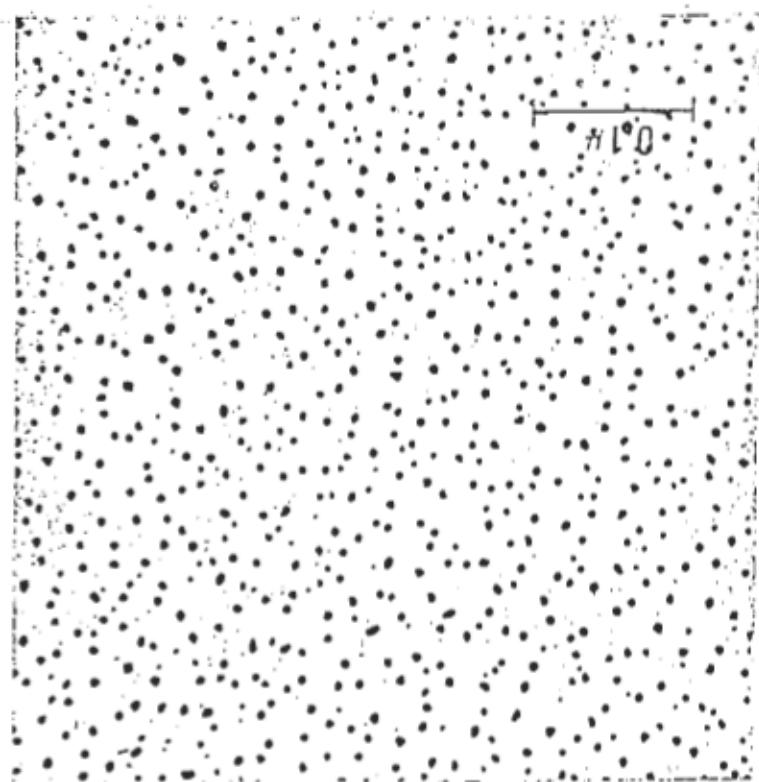


Figure 3.3 Micrographie électronique d'un dépôt d'Au sur un (100) KCl recuit à une température de 373° K durant 15 minutes.

Tableau I
Données expérimentales des différentes fonctions de distribution
radiales d'une déposition d'Au sur (100)KCl
pour différentes densités.

Densité ρ_0 $\times 10^{11}$ part/ cm ²	4,7	4,0	2,8	2,2	1,8	1,0
r (Å)	g ₁ (r)	g ₂ (r)	g ₃ (r)	g ₄ (r)	g ₅ (r)	g ₆ (r)
50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
60	0.43	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37
70	0.89	0.78	0.70	0.60	0.60	0.60
80	1.16	0.96	0.84	0.84	0.84	0.84
90	1.56	1.44	1.19	0.99	0.94	0.91
100	1.69	1.55	1.32	1.13	1.05	0.99
110	1.58	1.53	1.31	1.17	1.10	1.02
120	1.45	1.41	1.26	1.15	1.08	1.01
130	1.28	1.28	1.18	1.11	1.05	1.01
140	1.18	1.18	1.12	1.08	1.02	1.00
150	1.07	1.07	1.05	1.01	1.01	1.00
160	0.99	1.01	1.00	1.00	1.00	1.00
170	0.94	0.98	0.96	0.98	1.00	1.00
180	0.89	0.94	0.96	0.97	0.98	1.00
190	0.91	0.95	0.96	0.99	1.00	1.01
200	0.94	0.96	0.98	1.00	1.00	1.00
210	0.97	0.97	0.94	1.00	1.00	1.00
220	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00
230	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00
240	1.03	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
250	1.05	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

Les distances intercristallites présentées dans le tableau I sont données avec une précision de $\pm 1 \text{ \AA}$. Dans la suite de ce travail et pour des raisons de présentation, nous avons choisi de multiplier l'échelle des distances entre cristallites par un facteur de 10^{10}

3.2 ANALYSE NUMERIQUE.

Dans cette partie du chapitre, nous présentons les expressions mathématiques nécessaires et les procédures numériques globales utilisées pour trouver le potentiel d'interaction entre cristallites sur un substrat. Les équations (II.49), (II.50), (II.51), (II.52) et (II.53), correspondant à l'approximation de Born, Green et Yvon et reliant le potentiel d'interaction entre cristallites $u(R)$ et la fonction de distribution radiale $g(r)$, seront résolues numériquement; c'est à dire les équations suivantes:

$$u(R) = - kT \ln g(R) + \rho_0 I_{BGY}(R), \quad (\text{III.9})$$

$$I_{BGY}(R) = \int_0^{\infty} \frac{u'(s)}{kT} g(s) K_{BGY}(R, s) ds, \quad (\text{III.10})$$

$$K_{BGY}(R, s) = \frac{1}{2} \int_{|R-s|}^{R+s} r (g(r) - 1) [\sin^{-1}(Z_1) - \sin^{-1}(Z_2)] dr, \quad (\text{III.11})$$

où

$$Z_1 = \frac{R^2 - (s^2 + r^2)}{2rs}, \quad (\text{III.12})$$

et

$$Z_2 = \frac{(s^2 + r^2) R^2 - (s^2 - r^2)^2}{2 r s R^2} . \quad (\text{III.13})$$

$u(R)$, $g(r)$, k , T et ρ_0 représentent respectivement le potentiel d'interaction entre cristallites, la fonction de distribution radiale mesurée expérimentalement, la constante de Boltzman , la température absolue du substrat lors de la mise en équilibre des cristallites et la densité du dépôt. La lettre R représente la distance entre deux cristallites, alors que "r" et "s" sont les coordonnées bipolaires du troisième cristallite (fig.2. 2, chapitre II) .

Avec l'approximation de Born, Green et Yvon, les équations (III.9), (III.10) et (III.11) doivent être résolues numériquement pour trouver le potentiel $u(R)$ à partir des données expérimentales de $g(r)$ présentées dans le tableau I. Pour commencer les itérations nous devons choisir une première approximation du potentiel $u(R)$.

Nous remarquons que l'expression de $K_{BGY}(R,s)$ dans l'équation (III.11) ne contient pas le potentiel $u(R)$. On peut donc, résoudre cette équation une seule fois indépendamment de la procédure itérative, pour toutes les valeurs expérimentales d'une des fonctions de distribution $g(r)$ choisies. La procédure itérative sera utilisée pour les équations (III.9) et (III.10) qui seront réduites à des équations intégrales faciles à résoudre.

Pour une première approximation du potentiel $u(R)$, nous utilisons l'expression:

$$\frac{u(R)}{kT} = -\ln g(R) \quad (\text{III.14})$$

Les équations (III.9) et (III.10) sont itérées jusqu'à ce que la condition suivante soit rencontrée:

$$\varepsilon \equiv \sum_{j=1}^N |u_n(R_j) - u_{n-1}(R_j)| < 10^{-4} \quad (\text{III.15})$$

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

3.2.1 Résolution numérique du Noyau $K_{BGY}(R,s)$.

L'équation (III.11) représentant le noyau de l'approximation de Born, Green et Yvon, doit être résolue pour toutes les valeurs de $g(r)$. Nous traiterons ici en détail le cas de $g_4(r)$ correspondant à la densité $\rho_0 = 2,2 \cdot 10^{11}$ particules par cm^2 et nous présenterons les résultats correspondant aux deux autres densités $\rho_0 = 2.8$ et $1.0 \cdot 10^{11}$ par cm^2 dans l'appendice B.

Pour résoudre l'intégrale $K_{BGY}(R,s)$, nous devons trouver une expression analytique pour la fonction de distribution $g_4(r)$ à partir de l'ensemble des points expérimentaux. Pour ce faire, nous étudierons le comportement de la courbe résultant de ces points. Nous remarquons que la courbe de $g_4(r)$, figure 3.4 peut être représentée par une combinaison de plusieurs fonctions. La présence des oscillations amorties autour du point ordonné $g_4(r) = 1$, nous permet de présumer que la fonction qui approche le plus les points expérimentaux pourrait contenir une fonction oscillatoire périodique, ainsi

qu'une autre fonction exponentielle capable d'atténuer ces oscillations. Nous pouvons également observer une diminution de l'amplitude des oscillations à chaque période. Cette dernière observation pourrait indiquer la présence d'une autre fonction de la forme $\frac{A}{r}$. Une bonne approximation de la fonction définissant $g_4(r)$ peut donc s'écrire

$$g(r) = 1 - \frac{A \cos(Br - C) \exp(-Dr)}{r} \quad (\text{III.16})$$

où A, B, C et D sont des constantes à déterminer pour approximer la courbe expérimentale. Pour trouver ces constantes, nous utilisons la fonction "Fit" de "MATHEMATICA²⁷" qui utilise la méthode des moindres carré χ^2 afin de trouver les constantes donnant une fonction analytique non linéaire très rapprochée des points expérimentaux. Une fois les calculs effectués, la fonction analytique définissant $g_4(r)$ devient :

$$g_4(r) = 0.997 - \frac{110.98 \cos(8.28r - 0.041) \exp(-0.015r)}{r} \quad (\text{III.17})$$

Si nous traçons les deux courbes, (voir fig.3.4), nous observons que la courbe tracée à partir de la fonction analytique trouvée (trait plein) épouse bien la forme de l'autre courbe tracée à partir des points expérimentaux (trait interrompu).

En effet, un calcul simple nous démontre que la somme des différences entre les points provenant de l'expérience et ceux générés par la fonction obtenue est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-8}$. Il est donc justifié de remplacer la fonction analytique de $g_4(r)$ dans l'intégrale $K_{BGY}(R,s)$ pour pouvoir la résoudre numériquement.

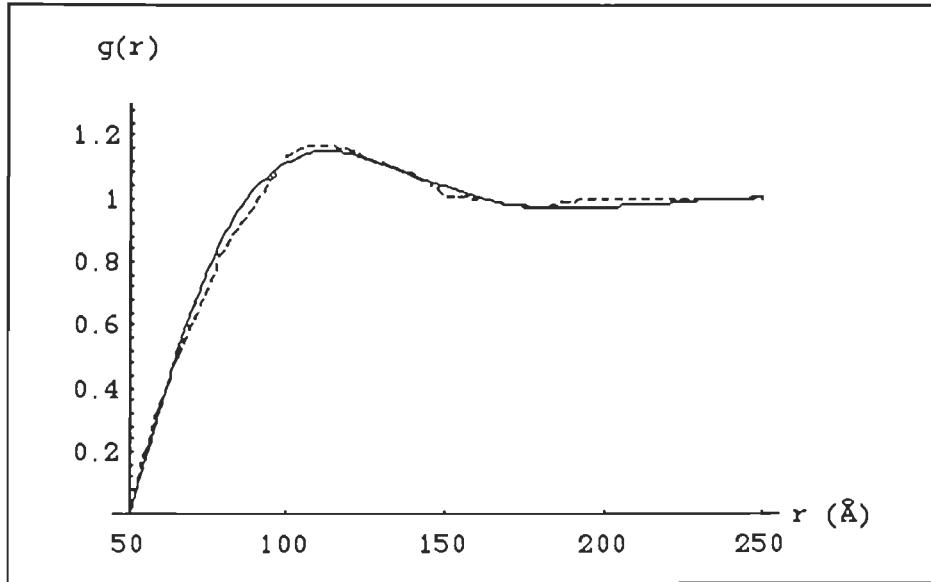


Figure 3.4 Fonctions de distributions radiales $g_4(r)$, expérimentale et théorique .

3.2.1.1 Détermination des limites d'intégration du noyau $K_{BGY}(R,s)$.

Dans l'équation (III.11), l'intégration sur la distance "r" reliant les cristallites 2 et 3 , se fait entre $| R- s |$ et $R+s$. Pour résoudre numériquement cette intégrale , nous devons choisir deux valeurs limites à "R" et "s" . Comme la température de recuit utilisée dans les expériences de Zanghi J.C., a été fixée à 373° K, les cristallites sont formés pour atteindre un diamètre moyen de l'ordre de 50 Å. Sachant que l'interaction entre deux cristallites devient négligeable à une distance d'environ trois fois le diamètre de celui-ci, nous pouvons limiter R à 150 Å. La valeur de la distance "s" séparant le troisième du premier, doit être étudiée en tenant compte du fait que celle-ci peut influencer les résultats du calcul. Nous essayerons donc de définir à quelle distance "s" la troisième particule n'aura plus d'effet sur les deux autres (voir fig.3.3). La figure met en

évidence les deux valeurs extrêmes que peut prendre "r", soit $r = R + s$ ou $r = |R - s|$, ainsi que la position de la troisième particule par rapport aux deux autres.

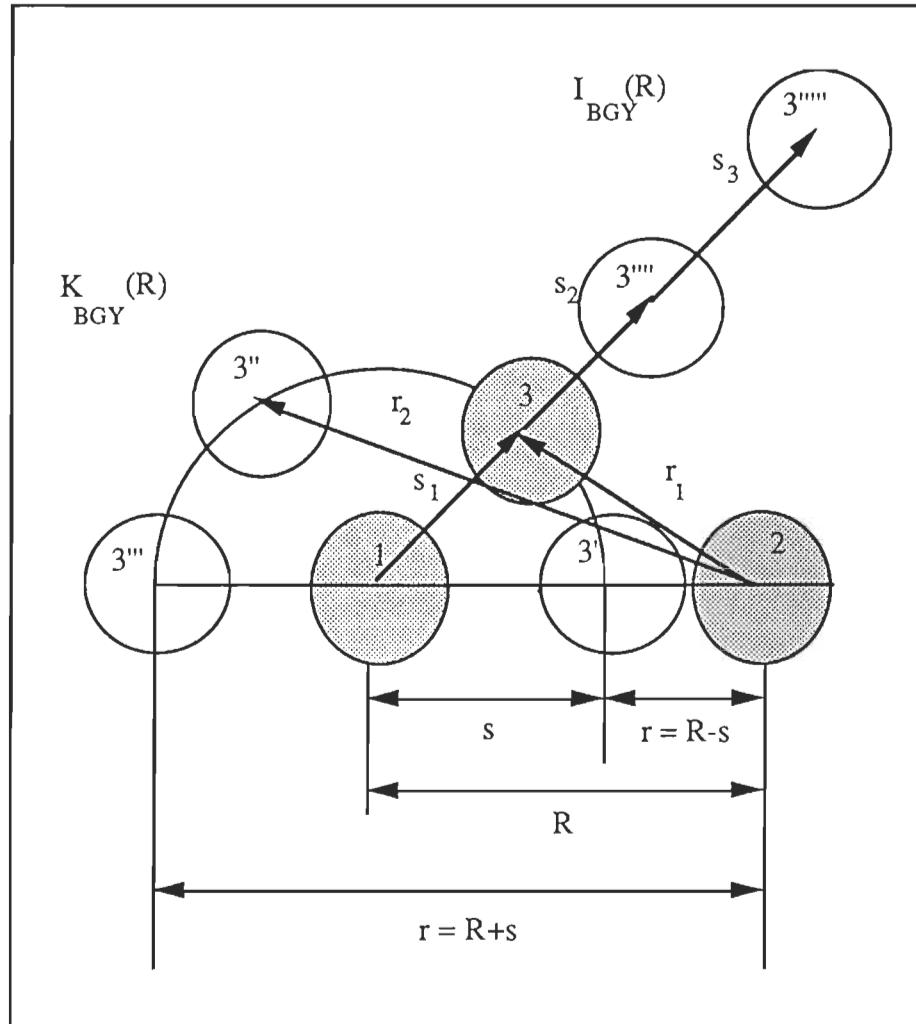


Figure 3.5 Représentation schématique des valeurs limites de r et s pour le calcul des intégrales III.10 et III.11

Pour vérifier ces assertions, nous avons tracé une série de courbes de l'intégrant de l'équation $K_{BGY}(R,s)$ en fonction de r , pour une valeur fixée de "s" et des valeurs de "R" variant de 50 Å à 150 Å par pas de 5 Å. Les deux figures 3.6 et 3.7 présentent les courbes de la fonction $\text{Int} = r(g_4(r) - 1)[\sin^{-1}(Z_1) - \sin^{-1}(Z_2)]$; l'intégrant du noyau $K_{BGY}(R,s)$ en fonction de "r" pour différentes valeurs de "R" fixées où $g_4(r)$ correspond à l'expression trouvée en (III.17) et Z_1, Z_2 correspondent aux termes définis en (III.12) et (III.13) en leur attribuant les valeurs respectives de ($R = 100$ Å, $s = 50$ Å) et ($R = 150$ Å, $s = 50$ Å).

Nous remarquons que la surface délimitée par les courbes entre, $r = |R - s| = 50$ Å et $r = R + s = 150$ Å, (voir fig.3.6) et $r = 100$ Å à $r = 200$ Å (voir fig.3.8), est bien définie. Les valeurs numériques de l'intégrale $K_{BGY}(R,s)$ correspondantes à ces surfaces sont donc réelles. Nous pouvons donc calculer le noyau $K_{BGY}(R,s)$ en étant rassuré de ne pas rencontrer des indéterminations.

Maintenant, que nous avons déterminé les valeurs limites de "R", nous pouvons calculer les intégrales de $K_{BGY}(R,s)$ pour toutes les valeurs de R. Nous déciderons des limites de "s" en analysant les courbes qui résultent de ce calcul. Chaque point obtenu (voir fig.3.9) représente une valeur de K pour une même valeur de R et une valeur de "s". La courbe en entier représente une fonction de toutes les valeurs de "s" pour une valeur de R. On remarque, à partir de cette courbe, que pour $s = 500$ Å, la fonction $K_{BGY}(R,s)$ tend vers zéro. Ce qui signifie qu'à partir de cette distance, la troisième particules n'a plus d'effet sur les deux autres. On peut donc affirmer que la borne supérieur de l'intégrale (III.10) peut être fixée à 500 Å sans grande conséquence sur le résultat final.

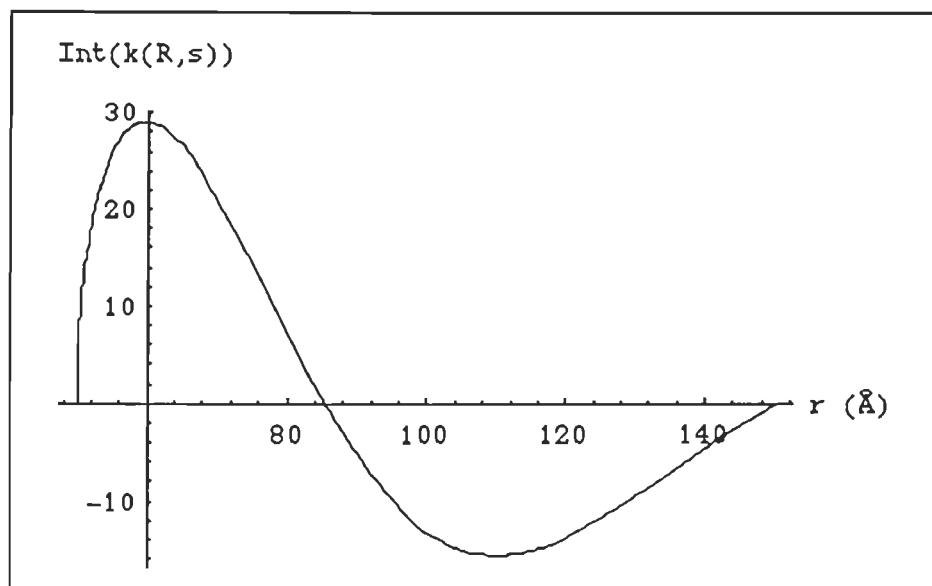


Figure 3.6 Intégrant de $K_{BGY}(R,s)$ en fonction de r pour $R = 100 \text{ \AA}$ et $s = 50 \text{ \AA}$

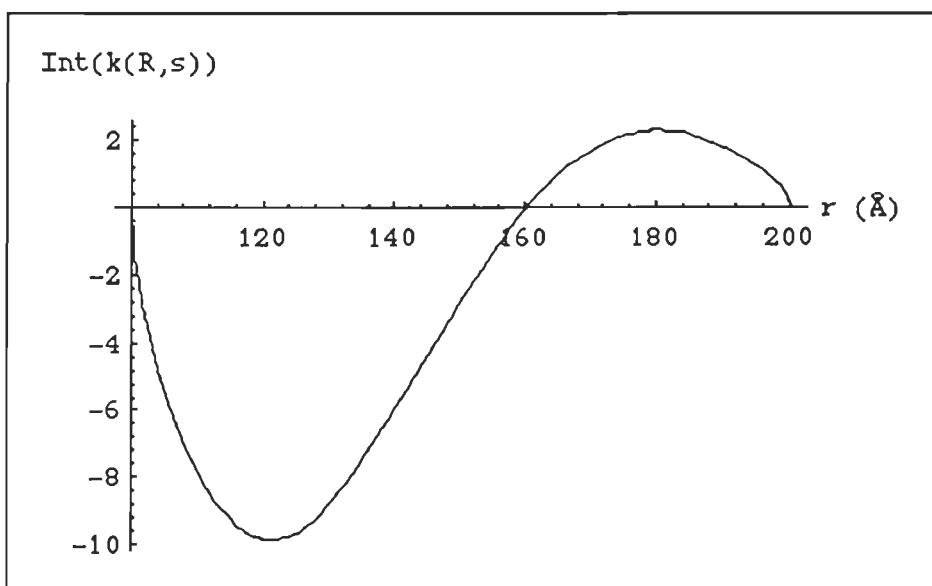


Figure 3.7 Intégrant de $K_{BGY}(R,s)$ en fonction de r pour $R = 150 \text{ \AA}$ et $s = 50 \text{ \AA}$

En ayant choisi d'assimiler les cristallites à des demi-sphères "dures", nous pouvons admettre que la valeur minimum que peut avoir les distances "R", "s" et "r" est le diamètre moyen de la collection de cristallite, soit de 50 Å. c'est pour cette raison, que nous remplaçons la valeur de la borne inférieure de l'intégrale (III.10) par 50 Å .

3.2.1.2 Étude du comportement du noyau $K_{BGY}(R,s)$

Après avoir étudier deux sections différentes de l'intégrant de $K_{BGY}(R,s)$ pour les valeurs de $R = 100$ et 150 Å, nous allons vérifier si celui-ci est continu dans tout le domaine délimité par les deux valeurs limites de "s" et de $r = |R - s|$ et $r = R + s$, que nous avons déjà déterminé. Pour cela nous traçons la surface de $\text{Int} = f(R, s, r)$ pour une valeur de R donnée.

La figure 3.8 présente la surface de l'intégrant $\text{Int} = r (g_4(r) - 1) [\sin^{-1}(Z_1) - \sin^{-1}(Z_2)]$ pour une valeur de $R = 150$ Å . Nous remarquons que les sections latérales correspondant à la variation de "s", commencent à 50 Å et s'arrêtent à 150 Å. Ceci met en évidence les hypothèses disant que le potentiel d'interaction devrait tendre vers l'infini pour la valeur de $r = 50$ Å (quand les deux cristallites sont en contact), et la valeur $r = 150$ Å, après laquelle le potentiel tend vers zéro.

La surface présentée ne contient pas de discontinuité ni de points de singularités. Ceci prouve que les valeurs numériques correspondant au calcul du noyau $K_{BGY}(R,s)$ dans le domaine indiqué, sont bien définies.

Le programme qui a servi à trouver les courbes des figures 3.9 et 3.10 est constitué de deux boucles imbriquées. La boucle principale parcourt toutes les valeurs de "R" variant de 50 Å à 250 Å, par pas de 5 Å, et la deuxième boucle fait varier "s" de 50 Å à 500 Å par pas de 5 Å. Une description détaillée de ce programme et de son fonctionnement est présenté à l'appendice A.

$$\underline{R = 100 \text{ \AA}}$$

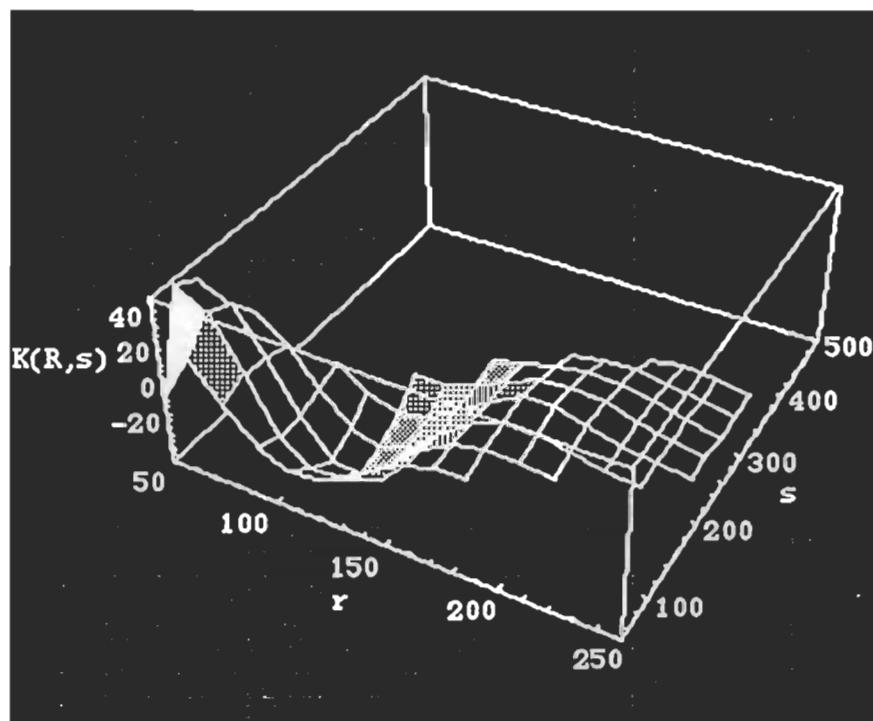


Figure 3.8 Intégrant de $K_{BGY}(R,s)$ pour les valeurs de r variant de 50 à 250 Å et s variant de 50 à 500 Å.

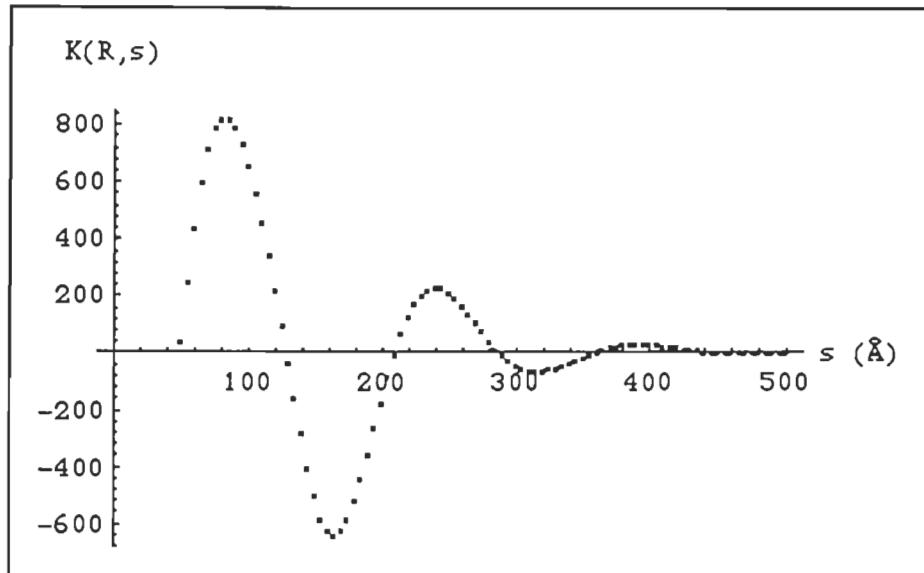


Figure 3.9 $K_{BGY}(R,s)$ en fonction de s pour $R = 100 \text{ \AA}$.

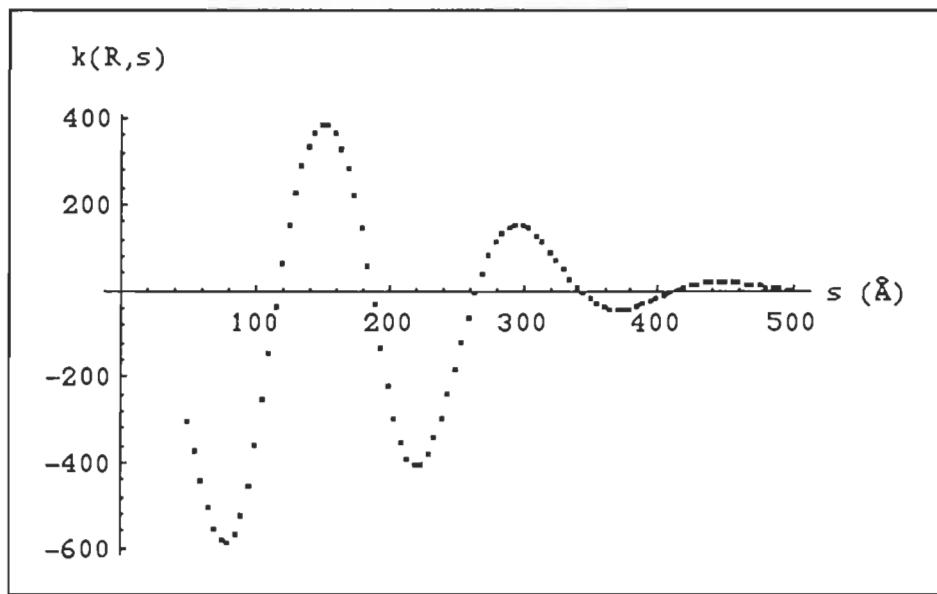


Figure 3.10 $K_{BGY}(R,s)$ en fonction de s pour $R = 150 \text{ \AA}$.

Ce programme permet d'évaluer un ensemble de fonctions $K_{BGY}(s)$, relatives à une valeur de "R" fixée pour chacune d'entre elles. Ces fonctions sont ensuite sauveées dans des fichiers indépendants pour être utilisées dans la procédure itérative qui servira à déterminer le potentiel d'interaction entre cristallites.

3.2.2 Détermination du potentiel initial $u_0(R)$.

Si nous revenons aux équations (III.9), (III.10), (III.11), qui découlent de l'approximation de Born, Green et Yvon, nous remarquons que nous avons déjà résolu l'équation (III.11) ($K_{BGY}(R,s)$), pour toutes les valeurs de "R". Il nous reste donc à résoudre les deux autres équations (III.9) et (III.10) pour trouver le potentiel d'interaction $u(r)$. Nous pouvons constater que ces deux équations dépendent l'une de l'autre, nous procèderons donc à leur résolution conjointe en utilisant la condition de départ .

Pour trouver le potentiel initial, nous commençons par introduire la notion de potentiel de démarrage qui constitue la première approximation du potentiel $u(R)$, équation (III.14). Le terme $u'(s)$ qui apparaît dans l'équation (III.10) représente la dérivée du potentiel d'interaction. Pour commencer les itérations, nous dérivons le potentiel de démarrage par rapport à "r" et nous le remplaçons par sa valeur dans l'intégrale $I_{BGY}(R)$. En passant d'une équation à l'autre dans l'approximation de Born, Green et Yvon, nous pouvons interchanger "r", "s" et "R", dépendamment de la variable d'intégration utilisée dans cette équation. Ceci s'explique par le fait que chacune d'elles représente la distance entre deux cristallites .

En admettant que la distance "s" varie de 50 Å à 500 Å tel que discuté dans 3.2.1.1 ,
L'équation (III.10) s'écrit :

$$I_{BGY}(R) = \int_{50}^{500} g'(s) K_{BGY}(R, s) ds \quad (\text{III.18})$$

où $K_{BGY}(R,s)$ représente l'ensemble des fonctions résultant du programme précédent.
Nous avons déjà mentionné que les sorties de ce programme sont des fonctions de "s"
pour des valeurs de "R" fixées. Pour pouvoir les utiliser sous leur forme et les
remplacer dans l'équation (III.18), il a fallu les "interpoler". Ceci est possible du fait
que chaque fonction trouvée comprend un nombre suffisant de points (voir fig.3.9).

3.2.2.1 Procédure numérique pour trouver le potentiel initial.

Retenant les deux équations à itérer, (III.9) et (III.10).

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

avec

$$I_{BGY}(R) = \int_{50}^{500} g'(s) K_{BGY}(R, s) ds$$

Nous commençons par résoudre l'intégrale $I_{BGY}(R)$ pour une valeur de $K_{BGY}(R,s)$,
puis nous remplaçons le résultat obtenu dans l'équation de $u(R)$. Nous obtenons un
point du potentiel d'interaction relatif à la première valeur de "R". Nous répétons cette
opération pour toutes les valeurs de R comprise entre 50 Å et 350 Å par pas de 5 Å,

jusqu'à la résolution du potentiel point par point (voir fig.3.12). Les fonctions $K_{BGY}(R,s)$ sont appelées une par une, puis interpolées avant d'être utilisées dans $I_{BGY}(R)$. Le programme utilisé pour cette opération est constitué d'une boucle parcourant toutes les valeurs de "R" calculant ainsi un point du potentiel pour chacune de ces valeurs. Le résultat final représente le potentiel initial $u_0(R)$ que nous cherchons (fig.3.11).

Si nous essayons d'analyser cette dernière courbe, qui représente le premier potentiel, obtenu à partir de la première approximation de démarrage, nous remarquons qu'au point $R = 50 \text{ \AA}$, la courbe tend vers l'infini. Ceci s'explique par le fait qu'au voisinage de cette région (diamètre moyen d'un cristallite), la valeur du potentiel d'interaction est infini. Une force répulsive importante est présente à courte distance . Nous remarquons aussi que la courbe s'annule pour les valeurs de R supérieur à 150 \AA , ceci vérifie notre hypothèse selon laquelle le potentiel d'interaction entre deux cristallites, s'annule ou devient négligeable, à une distance égale ou supérieure à trois fois le diamètre d'un cristallite. Le diamètre moyen des cristallites d'Au déposés sur un substrat (100)KCl à une température fixée étant de 50 \AA ; le comportement de la courbe (fig.3.11) est justifiée et nous pouvons donc utiliser ce potentiel comme potentiel initial.

Avant de résoudre l'intégrale $I_{BGY}(R)$, nous devons étudier le comportement de l'intégrant $g'(s) K_{BGY}(R, s)$ en fonction de "s" afin de vérifier sa continuité dans le domaine d'intégration. Pour cela, nous avons tracé une courbe correspondante à $R = 100 \text{ \AA}$ (voir fig.3.12) .

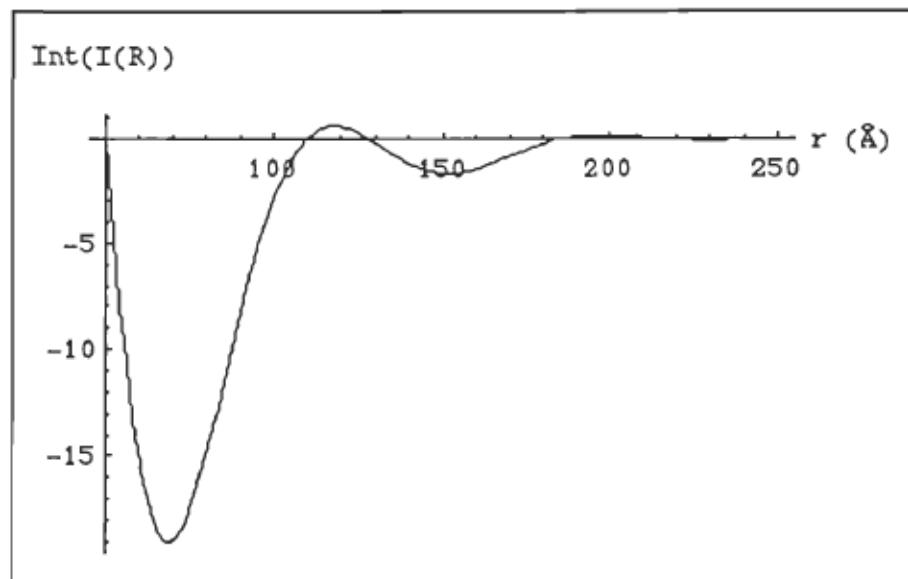


Figure 3.12 Intégrant de $I_{BGY}(R)$ en fonction de r pour $R = 100 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$

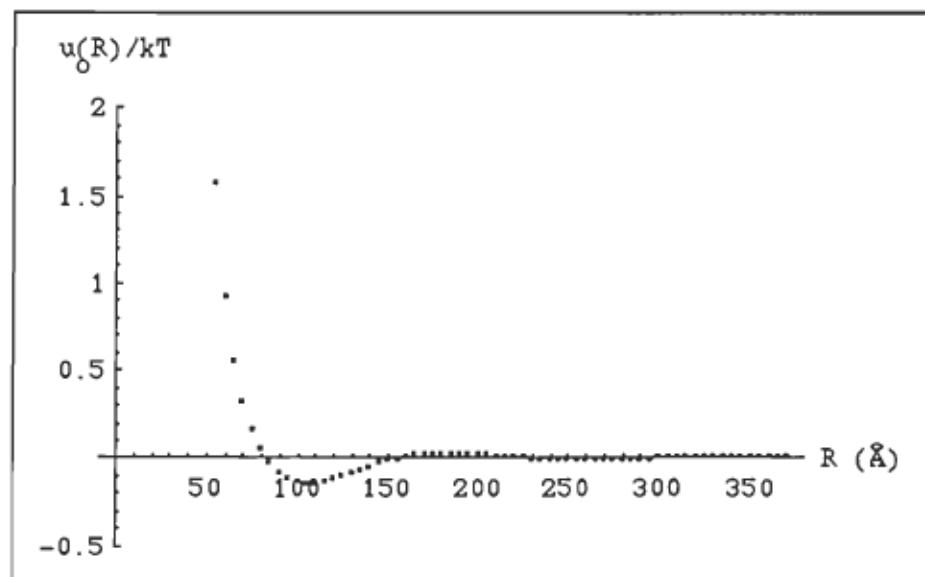


Figure 3.11 Potentiel initial $\frac{u_0(R)}{kT}$ en fonction de R .

Nous remarquons que la courbe (fig.3.11) oscille autour de l'axe des s et que la surface qu'elle délimite est fermée. Nous pouvons donc conclure que les valeurs de l'intégrale $I_{BGY}(R)$ sont réelles

3.2.3 Procédure itérative pour trouver le potentiel final.

Le potentiel initial (fig.3.12), ayant été déterminé, nous pouvons entamer la procédure itérative. Cette procédure consiste à répéter l'opération que nous avons employée pour trouver le premier potentiel, un nombre fini de fois, jusqu'à ce que la condition (III.15) soit vérifiée. Pour cela, nous commençons par dériver l'interpolation du potentiel initial $u_o(R)$, pour ensuite la placer dans l'équation (III.10). Cette dernière équation est de nouveau résolue pour toutes les valeurs de "R" et remplacée une à la fois par sa valeur dans l'équation (III.9) pour trouver tous les points du deuxième potentiel. Cependant, la sortie du programme qui a servi à trouver le potentiel initial $u_o(R)$ présente une valeur infinie au point $R = 50 \text{ \AA}$. Nous ne pouvons pas interpoler tous les points obtenus sans fixer une valeur fini au point correspondant à $\frac{u_o(R = 50 \text{ \AA})}{kT}$.

En effet, le choix de cette valeur ne peut pas être arbitraire, nous devons tenir compte du fait que les points doivent être suffisamment rapprochés pour obtenir une interpolation qui définisse exactement la fonction obtenue. L'anomalie causée au potentiel $u_o(R)$ (voir fig.3.13) et sa dérivée (voir fig.3.14), entre les points $R = 50 \text{ \AA}$ et $R = 55 \text{ \AA}$, s'explique par le fait que nous avons choisi la valeur $\frac{u_o(R)}{kT} = 10$ pour $R = 50 \text{ \AA}$. Pour éliminer ce problème, nous avons essayé plusieurs valeurs de R associé au potentiel $u_o(R)$, jusqu'à ce que nous obtenons des résultats satisfaisants. Les figures 3.15 et 3.16 montrent les courbes d'une interpolation de $\frac{u_o(R)}{kT}$ et de sa dérivée pour un

choix de $\frac{u_0(R = 50\text{\AA})}{kT} = 3$. Notre choix s'arrête donc à cette valeur. Nous pouvons donc utiliser ces derniers résultats pour trouver le deuxième potentiel $u_1(R)$.

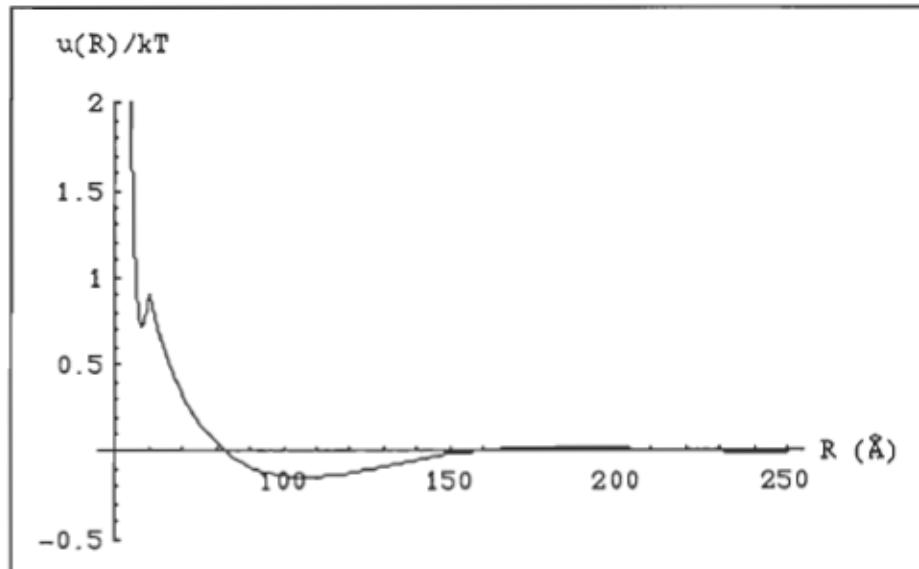


Figure 3.13 Interpolation de $\frac{u_0(R)}{kT}$ en fonction de R

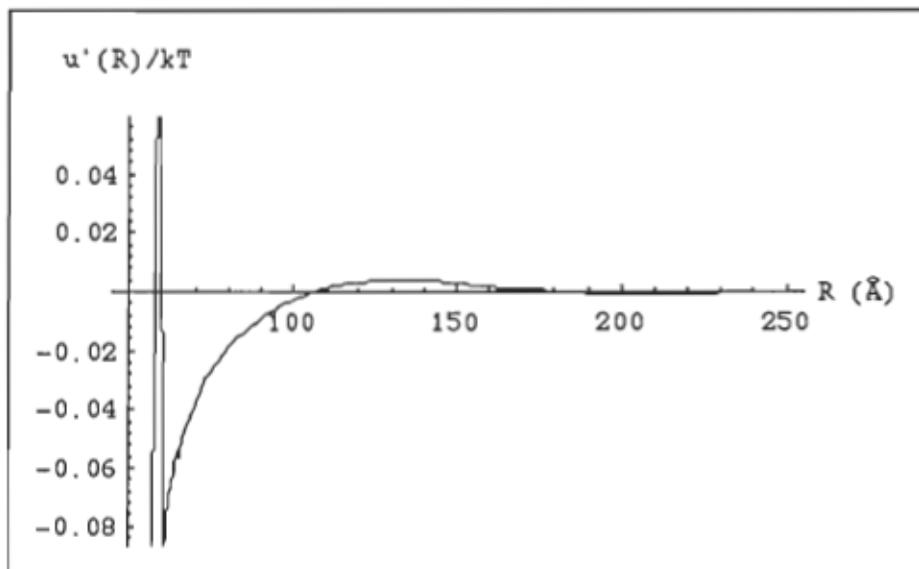


Figure 3.14 Dérivée $\frac{u'_0(R)}{kT}$ en fonction de R

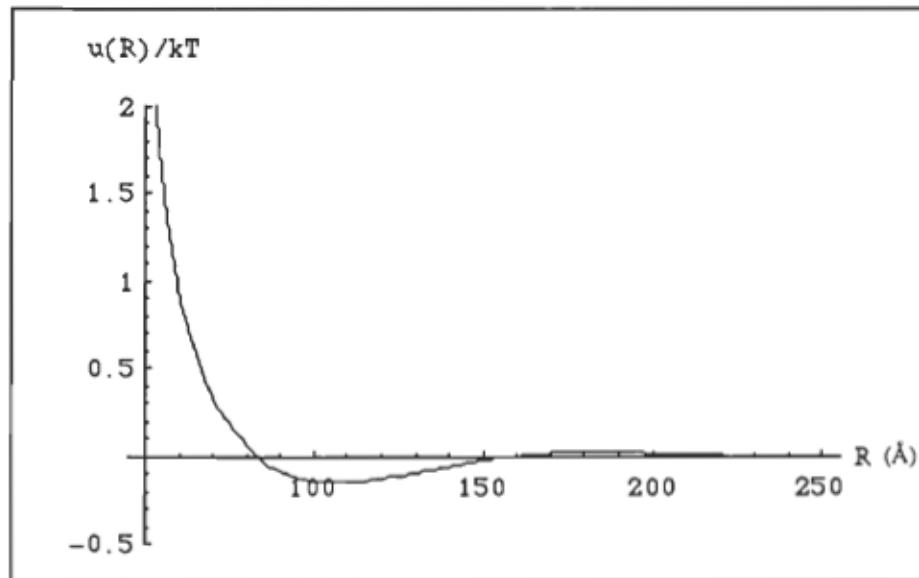


Figure 3.15. Interpolation de $\frac{u_o(R)}{kT}$ corrigée

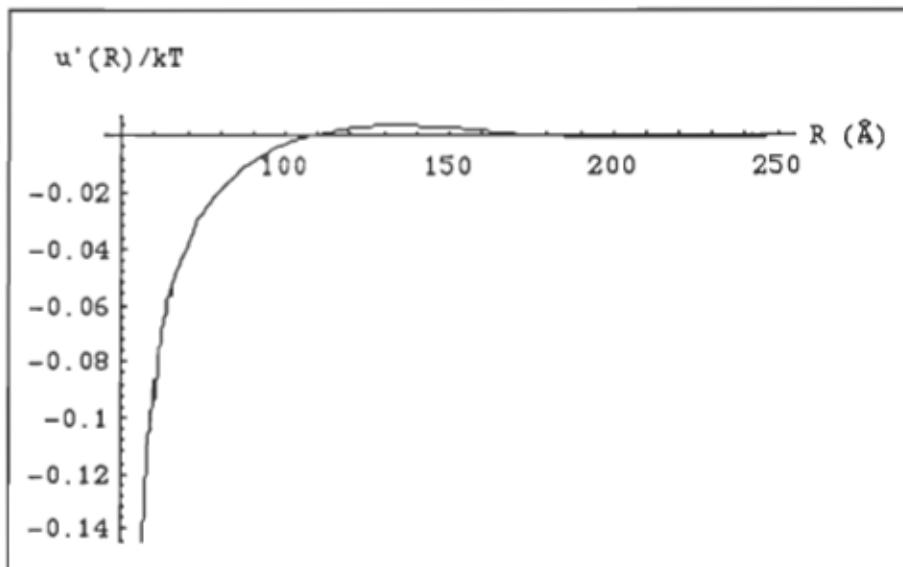


Figure 3.16 Dérivée $\frac{u'_o(R)}{kT}$ du potentiel corrigé.

3.2.3.1 Résultat de la première itération

La représentation graphique du potentiel obtenu après une première itération (voir fig.3.15) ressemble beaucoup à celle du potentiel initial (fig.3.12). La courbe tend vers l'infini au point $R = 50 \text{ \AA}$ et tend vers zéro pour les valeurs de R supérieur à 150 \AA .

Pour vérifier la condition d'arrêt (III.15), nous avons calculé la somme de la différence de tous les points du premier potentiel et du potentiel initial. Nous avons trouvé que $\epsilon = \sum_{j=1}^N |u_1(R_j) - u_0(R_j)| = 2,23 \cdot 10^{-2}$, donc nettement supérieur à 10^{-4} .

Nous devons donc poursuivre les itérations jusqu'à ce que nous rencontrions la condition d'arrêt. Pour cela, nous remplaçons la valeur infinie ,correspondant au point $R = 50 \text{ \AA}$ par la valeur 3 et nous interpolons le potentiel obtenu , nous le derivons et le réinserrons de nouveau dans le programme qui calcule les intégrales servant à trouver un nouveau potentiel.

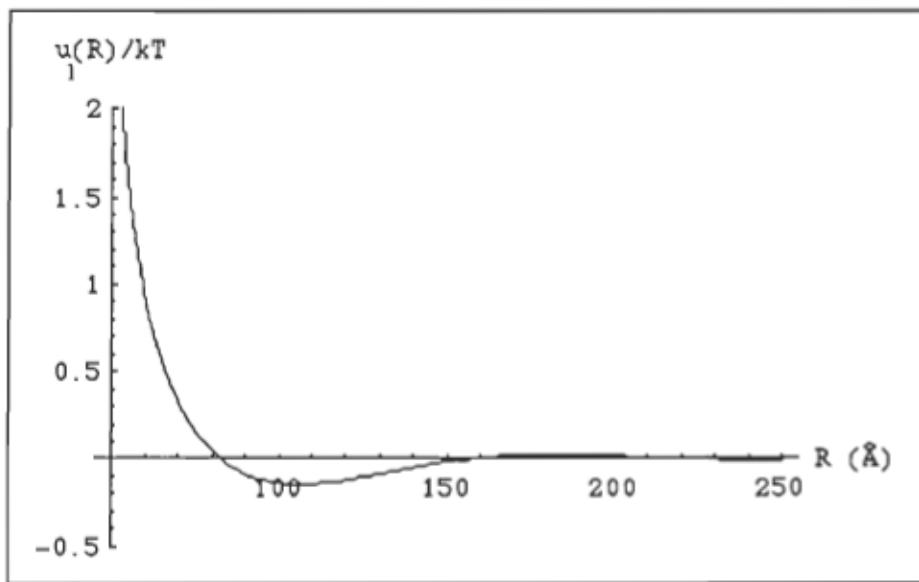


Figure 3.17 Deuxième potentiel $\frac{u_1(R)}{kT}$ après la première itération.

3.2.3.1 Résultat de la deuxième itération .

Le potentiel résultant de la deuxième itération est le potentiel présenté à la figure 3.18.

Le calcul de la somme de la différence des points entre les potentiels correspond à :

$$\varepsilon = \sum_{j=1}^N |u_2(R_j) - u_1(R_j)| = 3,35 \cdot 10^{-5}$$

La valeur obtenue est donc inférieure à la valeur

demandée de 10^{-4} . Nous pouvons donc admettre que le potentiel obtenu, est le potentiel final.

La convergence vers la solution finale a été très rapide, ce qui justifie notre choix de travailler avec l'approximation de Born, Green et Yvon et non pas avec les autres approximations telles que celle de Percus Yevick (PY)²⁸ ou celle de Hypernetted Chain (YNC)²⁹ qui produisent le même résultat, mais en utilisant un nombre d'itération beaucoup plus grand.

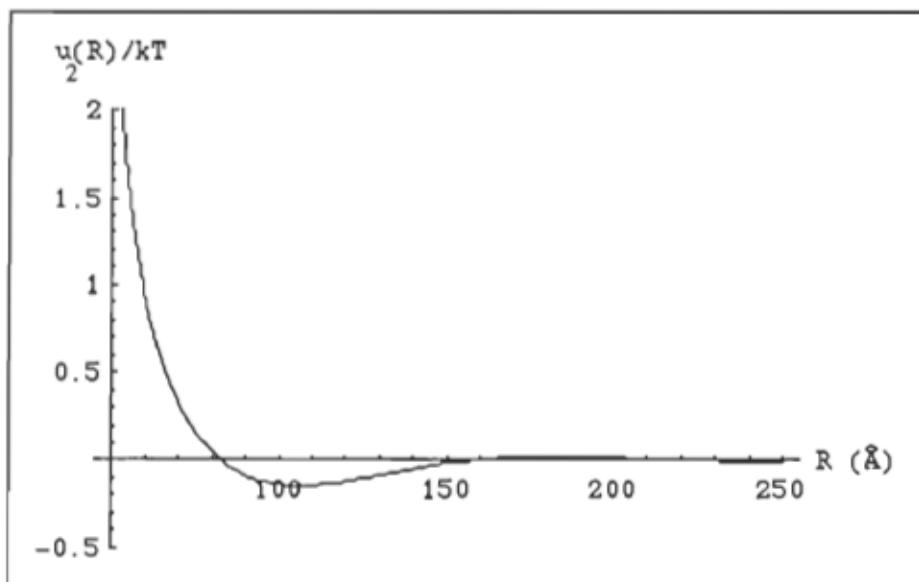


Figure 3.18 Troisième potentiel $\frac{u_2(R)}{kT}$ après la deuxième itération.

3.3 Conclusion

Nous avons expliqué dans ce chapitre, la méthode numérique utilisée pour résoudre les équations de Born, Green et Yvon qui relient le potentiel d'interaction entre cristallites et la fonction de distribution radiale pour une collection de cristallites sur un substrat. Le potentiel ainsi obtenu peut nous servir à connaître l'ordre de grandeur et la nature des forces qui existent entre les cristallites d'Au déposés sur un substrat (100)KCl. Nous essaierons de l'analyser dans le chapitre suivant.

27. Stephen Wolfram, Mathematica , A system for doing mathematics by computer, , Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1991
28. Eduardo D. Glandt , A solution of Percus-Yevick equation in two dimension, the Journal of Chemical Physics, 1975, 62, 4, 15.
29. Eduardo D. Glandt. Donald D. Fitts, Solution of PY and HNC equation in two dimension., Journal of Chemical Physics, 1976, 64, 3, 1.

CHAPITRE IV

INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS

Dans le chapitre précédent, nous avons expliqué la méthode numérique que nous avons utilisée pour résoudre les équations de Born, Green et Yvon qui relient le potentiel d'interaction et la fonction de distribution radiale. Le résultat que nous avons obtenu (voir fig.3.18) représente le potentiel d'interaction entre deux cristallites d'Au déposés sur un substrat de KCl à une température de 373 ° C, en fonction de la distance R qui les sépare.

Dans ce chapitre, nous allons essayer d'interpréter le potentiel obtenu et de faire ressortir la nature des forces qui peuvent exister entre les cristallites. Pour cela, nous diviserons le potentiel en deux parties , l'une attractive et l'autre répulsive. Puis nous le dériverons pour trouver les forces correspondantes. Nous pourrons comparer l'ordre de grandeur des forces ainsi obtenues aux résultats exposés et discutés dans le chapitre I, pour connaître la nature physique de ces forces .

4.1 INTERPRETATION DU POTENTIEL FINAL

Afin de pouvoir dériver et diviser en deux parties le potentiel obtenu, nous devons d'abord trouver une fonction analytique qui décrit le plus exactement possible les points expérimentaux formant ce potentiel. Nous utilisons la méthode décrite au chapitre III (paragraphe 3.2.1) qui a servi à trouver une fonction approchant les points de la fonction de distribution $g(r)$. Cette méthode consiste d'abord à trouver une forme qui décrit la fonction générale, et dans un deuxième temps à utiliser la fonction "Fit" de "MATHEMATICA" pour trouver les constantes. La meilleure approximation que nous avons obtenue se traduit par la fonction suivante :

$$\frac{u(R)}{kT} = \frac{4.57 \cdot 10^7}{R^4} - \frac{5.51 \cdot 10^4}{R^3} \quad (\text{IV.1})$$

Pour vérifier la fiabilité de cette méthode, nous avons tracé la courbe expérimentale (trait plein) et la courbe de la fonction analytique (IV.1) obtenue (trait interrompu) (voir fig.4.1) pour estimer l'erreur commise. Nous remarquons que les deux courbes s'épousent bien. La fonction (IV.1) décrit donc bien le potentiel d'interaction trouvé, du moins pour la partie la plus significative.

Nous ne devons pas oublier le fait que nous avons imposé une valeur fini $u(R = 50 \text{ \AA}) = 3$, pour remplacer l'infini du potentiel à ce point. Cette modification d'une valeur significative du potentiel peut influencer l'écart qui existe entre les deux composantes attractive et répulsive du potentiel. Nous remarquons d'ailleurs, que la partie attractive, définie par le trou de potentiel que nous pouvons observer sur la figure 4.1, entre

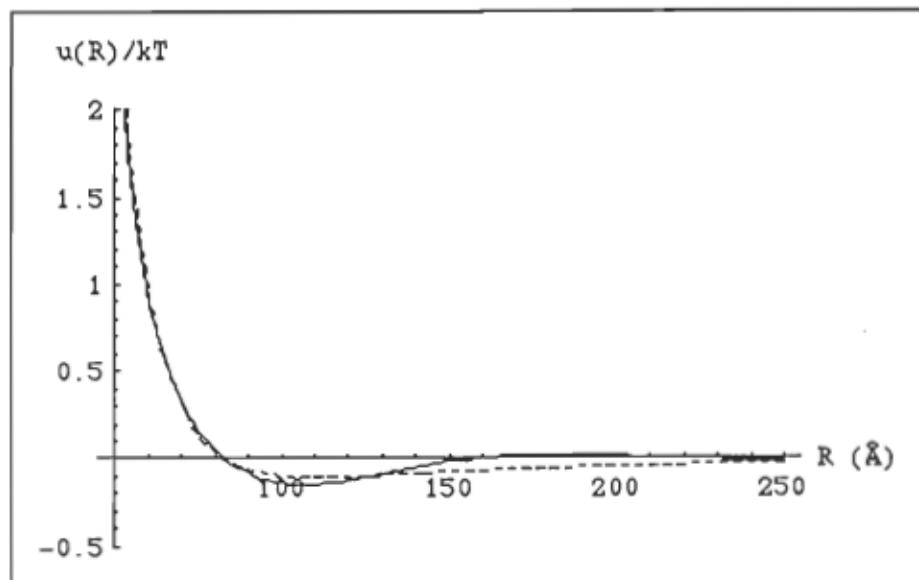


Figure 4.1 Potentiel final experimental et théorique

$R = 70 \text{ \AA}$ et $R = 150 \text{ \AA}$, est insignifiante par rapport à la partie répulsive représenté par le coté positif de la fonction.

Pour mettre en évidence ces assertions, nous avons donné une valeur réelle très grande pour le potentiel correspondant à $R = 50\text{\AA}$, soit $\frac{u(R = 50\text{\AA})}{kT} = 1000$, puis nous avons

tracé la courbe avec les mêmes échelles que précédemment. Nous avons remarqué que le trou de potentiel disparaissait. Nous pouvons donc admettre que le potentiel obtenu est un potentiel répulsif. Pour le vérifier, nous allons le décomposer en deux parties, et nous évaluererons l'ordre de grandeurs des forces dérivant de ses composantes.

4.1.1 Composantes du potentiel final.

L'équation (IV.1) qui définit le potentiel d'interaction s'exprime par une différence de deux fonctions, la première en $1/R^4$ correspond au potentiel répulsif et la deuxième en $1/R^3$ au potentiel attractif. Si nous dérivons les deux parties du potentiel par rapport à r , nous obtenons l'expression de la force.

$$\frac{F(R)}{kT} = -\frac{1}{kT} \frac{\partial u(R)}{\partial R} = \frac{1.65 \cdot 10^6}{R^4} - \frac{1.82 \cdot 10^8}{R^5} \quad (\text{IV.2})$$

La courbe de la force représenté sur la figure 4.2 est la somme de deux composantes, l'une attractive (partie positive) et l'autre repulsive (partie négative). Nous remarquons que la composante attractive est insignifiante par rapport à la composante répulsive.

Pour trouver l'ordre de grandeur de la composante répulsive de cette force, nous avons multiplié l'équation (IV.2) par le coefficient kT . où T est la température utilisée dans l'expérience, soit de 373 °K. Ensuite nous avons réduit l'unité des distances entre cristallites, utilisé dans tout le travail, à l'Angstrom, la distance réelle de celles-ci. La courbe de la figure 4.3 représente la composante répulsive de la force obtenue à partir du potentiel d'interaction que nous avons déterminé. Nous remarquons que l'ordre de grandeur est de $2 \cdot 10^{-7}$ dyne. Si nous comparons ce résultat avec ceux discutés dans le chapitre I, concernant la nature des forces qui peuvent exister entre cristallites (paragraphe 1.1.3), nous pouvons dire que la force obtenue est de nature élastique

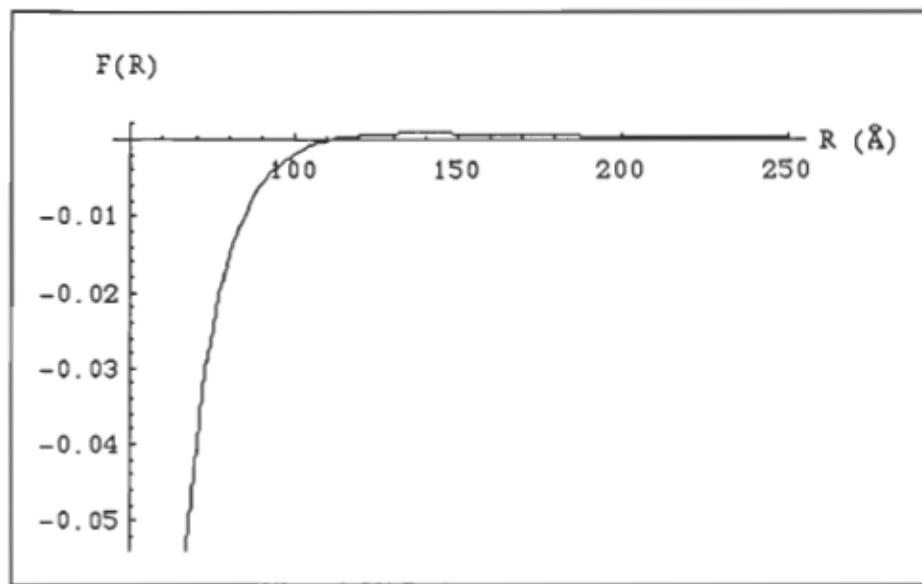


Figure 4.2 Force d'interaction entre cristallites

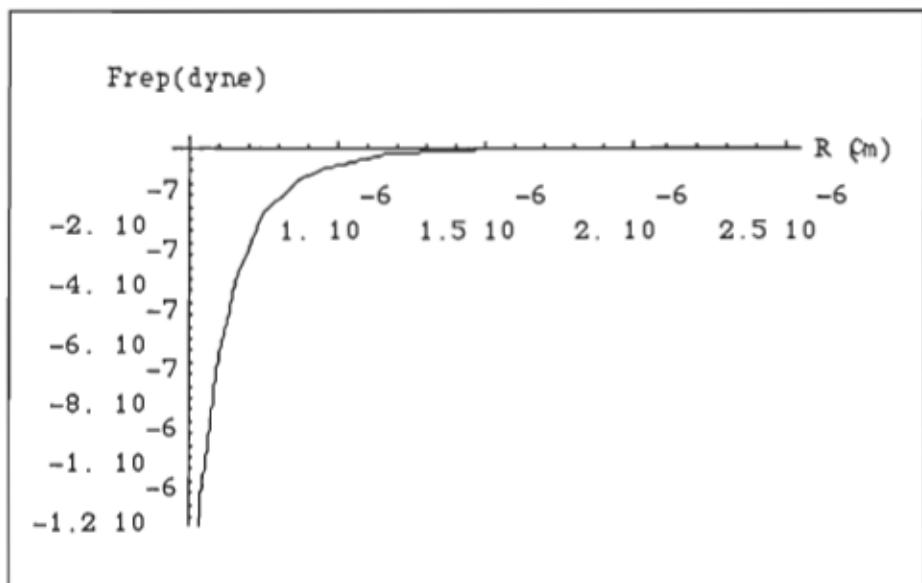


Figure 4.3 Composante répulsive de la force d'interaction entre cristallites.

Cette force est donc dû à un recouvrement de champs de déformation induits par les cristallites dans le substrat.

On peut calculer la barrière d'activation ΔG qui doit être surmontée au cours du choc entre les cristallites pour permettre le phénomène de coalescence par :

$$\Delta G = \int_{x=1}^{x=\infty} F(x) dx ,$$

avec $x = \frac{r}{\langle d \rangle}$, r étant la distance intercristallite et $\langle d \rangle$ le diamètre moyen d'un cristallite. De cette barrière d'activation résulte un facteur $\delta = \exp(-\Delta G / RT) = 10^{-1}$, qui représente l'efficacité de choc.

Si nous comparons ce facteur avec celui trouvé expérimentalement, $\delta = 10^{-6}$, nous pouvons dire que la présence d'une force répulsive entre les cristallites, dans un cas isotropique, n'explique pas tous les facteurs qui empêchent les cristallites de coalescer pour former la couche mince. Le cas anisotropique est donc nécessaire pour vérifier le facteur d'efficacité obtenu lors d'une coalescence dynamique.

CONCLUSION

Les chapitres précédents ont présenté les fruits d'une recherche qui, malgré ses limites, a donné des résultats importants. Tout au long de la première partie du travail, celle portant sur les travaux déjà réalisés au sujet des différentes forces pouvant exister entre cristallites et des différentes approximations mathématiques utilisées pour les déterminer, nous avons pu cerner les conditions dans lesquelles peuvent se trouver ces petites particules déposées sur un substrat. Il a pu se dégager plusieurs résultats, dont quelques uns nous ont paru capables de décrire le phénomène étudié, celui de la coalescence.

Les travaux qui ont déjà été faits sur ce sujet sont tous basés sur une analyse de l'information contenue dans les fonctions de distribution radiales $g(r)$. En mécanique statistique des molécules gazeuses, on sait que la distribution radiale est déterminée par le potentiel $u(r)$ régnant entre molécules, et qu'on peut réciproquement extraire des distributions radiales, le potentiel $u(r)$.

Comparativement aux résultats obtenus par d'autres chercheurs, le potentiel d'interaction que nous obtenons est d'une grande précision. Ceci est dû au fait que nous avons travaillé sur des fonctions de distribution radiales prises sur des

échantillons contenant 500 000 cristallites, alors que les potentiels disponibles sont trouvés à partir d'échantillons ne contenant que 2000 cristallites. Aussi, nous avons fait notre analyse numérique avec des machines beaucoup plus puissantes et plus rapides que celles disponibles à l'époque où ces travaux ont été accomplis, soit en 1976.

Nous avons pu constater que le potentiel d'interaction obtenu à partir de la fonction de distribution radiale présente deux composantes attractive et répulsive et en analysant ce potentiel intercristallites, nous avons pu démontrer que la partie attractive était négligeable par rapport à la partie repulsive.

Ainsi peut importe la nature de cette force répulsive entre cristallites, on sait que tous les chocs intercristallites ne peuvent pas être efficaces. Une barrière d'activation ΔG doit être surmontée au cours du choc pour permettre aux cristallites de coalescer.

$$\Delta G = \int_{x=1}^{x=\infty} F(x) dx$$

De cette activation résulte un facteur $\delta = \exp(-\Delta G / RT) \approx 10^{-1}$, ce qui n'est pas en accord avec le facteur d'efficacité trouvé expérimentalement : $\delta \approx 10^{-6}$. Ceci implique que sur environ un million de chocs, un seul permet à deux cristallites de coalescer.

Le problème reste donc entier. Nous ne pouvons pas affirmer que seules les forces répulsives entre cristallites les empêchent de coalescer, mais qu'il existe d'autres facteurs, responsables de ce phénomène, qui nous restent inconnus .

Le fait que nous ayons obtenu un potentiel d'interaction d'une grande précision, nous permettrait de vérifier le cas anisotropique du problème (toutes les directions sur la surface). Ceci devrait nous informer sur l'effet de la direction dans laquelle les cristallites entrent en collision, et donc sur le facteur d'efficacité δ .

Les résultats énumérés précédemment permettent de répondre adéquatement aux objectifs de ce travail. En effet, le phénomène du comportement des cristallites d'Au déposés sur un substrat de (100)KCl est maintenant assez bien compris, dans le cas isotropique.

Nous pouvons conclure, à la suite d'un tel travail, que les fonctions de distribution radiales prises sur une collection de cristallites d'Au déposés sur (100)KCl permettent de trouver le potentiel d'interaction entre cristallites, mais ne suffisent pas à expliquer le phénomène de coalescence pour la formation des couches minces.

D'autres questions demeurent entières, par exemple, quelles sont les directions dans le plan du substrat qui favorisent le phénomène de coalescence. Maintenant, compte tenu de la précision des fonctions de distribution radiales, nous serons en mesure de vérifier l'anisotropie de l'acte de coalescence.

APPENDICE A

CALCUL DU NOYAU $K_{BGY}(R,s)$

APPENDICE A

CALCUL DU NOYAU $K_{BGY}(R,s)$

Ce programme calcul les intégrales $K_{BGY}(R,s)$ pour toutes les valeurs de R , variant de 50 Å à 350 Å par pas de 5 Å . La sortie du programme est une liste de points représentant chacune la valeur de l'intégrale correspondante. Nous donnons ici le résultat relatif à $R = 50$ Å. et pour $\rho_0 = 2,2 \cdot 10^{11}$ part / cm², les autres résultats ne sont pas représentés, mais sont automatiquement générés par le même programme.

Tous les programmes qui suivront sont fait sur le logiciel de mathématique, "MATHEMATICA", et executé avec un ordinateur P.C 486, 50 MHz.

```

K = Table[{R,
Z1 = ArcSin[(R^2 - (s^2+r^2))/(2 r s)];
Z2 = ArcSin[(R^2(s^2+r^2)-(s^2-r^2)^2)/(2 r s R^2)];
g4=If[r<=50,0, 0.997- (110.9833553619198*
Cos[8.286065445312 - 0.04188790204786391*r])/(
E^(0.0159*r)*r)];
res = r(g4 - 1)(Z1 - Z2);
Print[R];
y = Table[{s,NIntegrate[res,{r,Abs[R-s],R+s},
MinRecursion->3,MaxRecursion->20]},
{s,50,500,5}]}];
{R,50,350,5}]]//TableForm

```

k[50]={{50, 3265.256790371297}, {55, 3239.831695935237},
{60, 3080.541313261929}, {65, 2803.793517386065},
{70, 2429.557213968067}, {75, 1980.075415151313},
{80, 1478.690937755248}, {85, 949.039973399795},
{90, 414.5962672878352}, {95, -101.2198314448229},
{100, -573.3405586693384}, {105, -969.151864734794},
{110, -1272.172300093963}, {115, -1479.451854413061},
{120, -1593.248652161898}, {125, -1620.168476475625},
{130, -1570.210604325587}, {135, -1455.783429297835},
{140, -1290.745085154382}, {145, -1089.513433596535},
{150, -866.27919311469}, {155, -634.3455060570539},
{160, -405.6074085484584}, {165, -190.1757444335433},
{170, 3.857656468107706}, {175, 170.5230825663257},
{180, 305.9587997841286}, {185, 408.2976344513377},
{190, 477.4742017184848}, {195, 514.9739976608139},
{200, 523.5443126547443}, {205, 506.8868859362861},
{210, 469.34929137747}, {215, 415.6300227672288},
{220, 350.509271699056}, {225, 278.614430471266},
{230, 204.2263743326378}, {235, 131.1297659508837},
{240, 62.50806656314989}, {245, 0.881728124774888},
{250, -51.91377305852983}, {255, -94.7147903178315},
{260, -126.9869456361354}, {265, -148.7593618854678},
{270, -160.5422256382988}, {275, -163.233768460318},
{280, -158.0227081355889}, {285, -146.2912562089099},

{290, -129.5231621094768}, {295, -109.2203409778637},
{300, -86.8307225573913}, {305, -63.68904944824975},
{310, -40.97149994030688}, {315, -19.66423843657619},
{320, -0.5453332294031945}, {325, 15.82105930410735},
{330, 29.07975549508122}, {335, 39.07064347806232},
{340, 45.80775655009433}, {345, 49.45334573052133},
{350, 50.28882736538156}, {355, 48.68445966052411},
{360, 45.0693078302991}, {365, 39.90285794586218},
{370, 33.64935314069792}, {375, 26.75564510357582},
{380, 19.6330744868743}, {385, 12.64363273589326},
{390, 6.090422272660495}, {395, 0.2122303426394776},
{400, -4.818131886917479}, {405, -8.89219703005605},
{410, -11.96147226197191}, {415, -14.03093108634538},
{420, -15.15098941824331}, {425, -15.40854192824052},
{430, -14.91762660064102}, {435, -13.81019419701598},
{440, -12.22739743396509}, {445, -10.31172642927914},
{450, -8.20023071915497}, {455, -6.018982539126215},
{460, -3.878856190578025}, {465, -1.872626396798561},
{470, -0.07332712137034659}, {475, 1.466237447206596},
{480, 2.712975514365104}, {485, 3.652155078206195},
{490, 4.285399676698565}, {495, 4.628223516371783},
{500, 4.707282246588626});

APPENDICE B

POTENTIELS D'INTERACTION RELATIFS AUX DENSITES

$$\rho_0 = 2,8 \cdot 10^{11} \text{ part/cm}^2 \text{ et } \rho_0 = 1,0 \cdot 10^{11} \text{ part/cm}^2$$

APPENDICE B

POTENTIEL INITIAL POUR LA DENSITE $\rho_0 = 2,8 \cdot 10^{11} \text{ part / cm}^2$

Le programme suivant calcule les points du potentiel initial pot0 à partir de la fonction de distribution radiale $g_4(r)$.

Les valeurs à la sortie de ce programme sont en Angström.

```

Clear[r];Clear[x];
e = Table[{R,Clear[r];Print[x];
g3=If[r<=50,0,1- (154.3179769908265*Cos[7.7 - 0.041*r])/(
E^(0.015*r)*r)];
k1 = k[R];
y = Interpolation[k1][r];
g1 = D[g3,r];
i = -g1 y;
i1 = NIntegrate[i,{r,50,500},
MinRecursion->3,MaxRecursion->20];
r = R;
x = -Log[g3] + 2.8 10^-5 i1},
{R,50,350,5}]
ListPlot[e,PlotJoined->True]
pot0={{50,Infinity},
{55, 1.583235554899453}, {60, 0.6103666827041433},
{65, 0.2092452504284721}, {70, -0.01331933859885012},

```

{75, -0.1454011395057873}, {80, -0.2223354929305247},
{85, -0.2624647951626738}, {90, -0.2535400247595746},
{95, -0.273155566918734}, {100, -0.2565943980020642},
{105, -0.2313235612710098}, {110, -0.2005171903006345},
{115, -0.1667157403809272}, {120, -0.1319037996655616},
{125, -0.0976882209041165}, {130, -0.06536817578133096},
{135, -0.03598431598447954}, {140, -0.01032014654341552},
{145, 0.01108586042160208}, {150, 0.0279442896556421},
{155, 0.04020914444065269}, {160, 0.0480624155505925},
{165, 0.05188453237481065}, {170, 0.05220950956499694},
{175, 0.04967369331855379}, {180, 0.04495954355262061},
{185, 0.03874570317720507}, {190, 0.03166416439778704},
{195, 0.02427020112677547}, {200, 0.01702382105254681},
{205, 0.01028212301658653}, {210, 0.004301028395834921},
{215, -0.0007576652745998406}, {220, -0.004813787230810929},
{225, -0.007855919832380004}, {230, -0.00992612225988565},
{235, -0.01110715498598761}, {240, -0.01150883856212854},
{245, -0.01125797737129869}, {250, -0.01048810670602302},
{255, -0.00933265752759513}, {260, -0.007918235649508482},
{265, -0.006360703913860489}, {270, -0.004761502364805167},
{275, -0.003206073063017297}, {280, -0.001762556435717445},
{285, -0.0004819715534685648}, {290, 0.0006013302719409128},
{295, 0.001468268784638355}, {300, 0.002113437938034833},
{305, 0.002543005598740763}, {310, 0.002772519705818861},
{315, 0.002824601060085223}, {320, 0.002726678506435296},

```
{325, 0.00250889068563839}, {330, 0.002202148691202343},
{335, 0.001836534699700459}, {340, 0.001439949839967172},
{345, 0.00103714209373996}, {350, 0.0006490068496969882},
```

POTENTIEL FINAL POUR LA DENSITE $\rho_0 = 2,8 \cdot 10^{11}$ part / cm²

Le programme suivant permet de faire les itérations pour trouver le potentiel final relatif à la densité $\rho_0 = 2,8 \cdot 10^{11}$ part / cm².

```
Clear[r];Clear[t1];
d2 = Table[{R,Clear[r];Print[t1];
g3=If[r<=50,0,1- (154.3179769908265*Cos[7.7 - 0.041*r])/(
E^(0.015*r)*r)];
p1=Interpolation[pot03][r];
Print[R];
p4 = D[p3,r];
k1 = k[R];
y = Interpolation[k1][r];
b = p2 g3 y;
s = NIntegrate[b,{r,50,370},MinRecursion->3,
MaxRecursion->20];
r = R;
t1 = -Log[g3] + 2.8 10^-5 s},
{R,50,280,5}]
ListPlot[d2,PlotJoined->True]
```

```

pot04={{50,Infinity},
{55, 1.624063278393957}, {60, 0.6466441680714578},
{65, 0.2400966423256236}, {70, 0.0115956411064696},
{75, -0.1265991999973956}, {80, -0.2095388110532996},
{85, -0.2553361865599602}, {90, -0.2531978566298982},
{95, -0.2756659775414731}, {100, -0.2628059146264263},
{105, -0.2403953290964814}, {110, -0.2116333794908524},
{115, -0.1791156066175858}, {120, -0.1449367611016511},
{125, -0.1108214726494632}, {130, -0.0781568225363359},
{135, -0.04806019545154667}, {140, -0.02139073816220381},
{145, 0.001240696052213941}, {150, 0.01947623470055808},
{155, 0.0332058606170436}, {160, 0.04255264908456738},
{165, 0.04784389471165601}, {170, 0.04956732008409581},
{175, 0.04831870833433716}, {180, 0.04475029931760018},
{185, 0.03951825730179374}, {190, 0.03324135612326117},
{195, 0.02646974296778563}, {200, 0.01966499105880807},
{205, 0.0131912642100661}, {210, 0.007317446827456351},
{215, 0.002222546171510979}, {220, -0.001992423359705408},
{225, -0.005293224686858699}, {230, -0.007697880398204665},
{235, -0.0092651747088918}, {240, -0.01008186049869508},
{245, -0.01025344649468748}, {250, -0.0098946101270744},
{255, -0.00912270390306004}, {260, -0.00805162894860403},
{265, -0.006787766247188257}, {270, -0.005426419464761258},
{275, -0.004050045785830316}, {280, -0.002726715318317888}};
```

POTENTIEL INITIAL POUR LA DENSITE $\rho_0 = 1 \cdot 10^{11}$ part / cm²

Ce programme trouve le potentiel initial pour une densité $\rho_0 = 1 \cdot 10^{11}$ part / cm².

```

Clear[r];
e = Table[{R,Clear[r];Print[R];Print[x];
g6=If[r<=50,0,1+(175.2893974231406*
Cos[5.5099 - 0.0448799*r])/(
E^(0.02596334*r)*r)];
g1=D[g6,r];
k1 = k[R];
y = Interpolation[k1][r];
i = -g1 y;
i1 = NIntegrate[i,{r,50, 500},
MinRecursion->3,MaxRecursion->20];
r = R;
x = -Log[g6] + 10^-5 i1},
{R,50,350,5 }];
ListPlot[e,PlotRange->{-4,1},PlotJoined->True]
pot0={{50, Infinity},
{55, 1.402132125356066}, {60, 0.84911735461613},
{65, 0.529542299801469}, {70, 0.3208022763383218},
{75, 0.1780175703337317}, {80, 0.07915784976543672},
{85, 0.02854039413283203}, {90, -0.03570334022065906},
{95, -0.06084895125916327}, {100, -0.07553216125658428},
{105, -0.0806754073472677}, {110, -0.0789776417207305 },

```

{115, -0.07261935500862733}, {120, -0.06335645443165588},
{125, -0.05258996019785799}, {130, -0.0414088421028081},
{135, -0.03062866386047353}, {140, -0.0208190890223436},
{145, -0.01233916297834973}, {150, -0.005369247939747789},
{155, 0.00005269714822108904}, {160, 0.003997477959287285},
{165, 0.006611208090529126}, {170, 0.00808634998522474},
{175, 0.00863662150325903}, {180, 0.0084774235115972},
{185, 0.007811282498071755}, {190, 0.006818200992162427},
{195, 0.005650188629184053}, {200, 0.004429139883843043},
{205, 0.003247314977494847}, {210, 0.00216956920166978},
{215, 0.001236738306529774}, {220, 0.0004695908292732892},
{225, -0.0001270576412868055}, {230, -0.0005603470675038715},
{235, -0.000845755409353768}, {240, -0.001003908769165188},
{245, -0.0010579698424967}, {250, -0.00103152372004876},
{255, -0.000947036561059075}, {260, -0.000824748957733869},
{265, -0.0006820221816869963}, {270, -0.0005330052979864047},
{275, -0.0003886050828644496}, {280, -0.0002566391530949224},
{285, -0.0001421573950809271}, {290, -0.00004783316925453766},
{295, 0.00002558775961583834}, {300, 0.00007884509392975749},
{305, 0.0001137371369204052}, {310, 0.0001327418662912423},
{315, 0.0001386921750307373}, {320, 0.0001345106190128031},
{325, 0.0001230074665924947}, {330, 0.0001067362183385665},
{335, 0.0000879015930737873}, {340, 0.00006831195353318885},
{345, 0.00004936816497988755}, {350, 0.00003207997916079546},

POTENTIEL FINAL POUR LA DENSITE $\rho_0 = 1 \cdot 10^{11}$ part / cm²

```

Clear[r];Clear[t1];
d2 = Table[{R,Clear[r];Print[t1];
g6=If[r<=50,0,1+(175.2893974231406*
Cos[5.5099 - 0.0448799*r])/(
E^(0.02596334*r)*r)];
p1=Interpolation[pot01][r];
Print[R];
p2 = D[p1,r];
k1 = k[R];
y = Interpolation[k1][r];
b = p2 g6 y;
s = NIntegrate[b,{r,50,400},MinRecursion->3,
MaxRecursion->20];
r = R;
t1 = -Log[g6] + 10^-5 s},
{R,50,350,5}]
ListPlot[d2,PlotJoined->True]
pot02={{50,Infinity},
{55, 1.401886731982066}, {60, 0.848935709902021},
{65, 0.5294276178363157}, {70, 0.3207552272958318},
{75, 0.1780365259241511}, {80, 0.07923914247607451},
{85, 0.01160998077687601},{90, -0.03308842483019093},
{95, -0.06061975478345602}, {100, -0.0752718712749198},

```

{105, -0.0803964643540192}, {110, -0.07869736235564896},
{115, -0.07235323309118119}, {120, -0.06311652580644468},
{125, -0.05238388205008828}, {130, -0.04124073633089811},
{135, -0.03049895249426223}, {140, -0.02072660534763223},
{145, -0.01228228315816959}, {150, -0.005344848919840503},
{155, 0.00004877159829918838}, {160, 0.00397006278231949},
{165, 0.006565486506168091}, {170, 0.00802746102461109},
{175, 0.00856943985940535}, {180, 0.00840641945467713},
{185, 0.007740408649503693}, {190, 0.006750790651854997},
{195, 0.005588836741894022}, {200, 0.00437569148649897},
{205, 0.003202884553301788}, {210, 0.002134611106979848},
{215, 0.001211134313476702}, {220, 0.0004527625402105954},
{225, -0.0001360357982743491}, {230, -0.0005626311577571273},
{235, -0.00084262845878504}, {240, -0.000996684217909871},
{245, -0.001047916320319703}, {250, -0.001019802986178338},
{255, -0.000934662373868012}, {260, -0.00081256024280248},
{265, -0.0006706725475162516}, {270, -0.0005229641552072767},
{275, -0.0003801697694934233}, {280, -0.0002499535000309281},
{285, -0.0001372356711613156}, {290, -0.00004458629460052172},
{295, 0.0000273255884128561}, {300, 0.00007929083777478945},
{305, 0.0001131356675931079}, {310, 0.0001313466011849665},
{315, 0.0001367480567737082}, {320, 0.0001322422729921188},
{325, 0.0001206105131158841}, {330, 0.0001043721355456316},
{335, 0.0000856956228811385}, {340, 0.00006635356992981115},
{345, 0.00004771346307685601}, {350, 0.00003075554587516746},

BIBLIOGRAPHIE

- Andersson T .et Granqvist C.G " Morphology and size distributions of islands in discontinuous films", 1977, J. of Applied Phys., 48, 4
- Appel F., Bethge H. et Krohn M. " Direct evidence of Post-Nucleation decoration", 1985, Phys.Stat. Sol., 91, 461.
- Borovinskii L.A et Kruglova T.I " Kinetic characteristics of the formation of thin films by a mechanism based on the growth and merging of three-dimensional nuclei formed on active centers of the substrate.", 1976, Novgorod Pedagogical Ins., 5, pp. 80-85.
- Carrière T., Ortiz C. et Fuchs G. " Fractal-Like aggregation of Au island induced by laser irradiation", 1991, J. Appl. Phys., 70 (9).
- Chapon C., Henry C. et Mutaftschiev B."Visualization of submicroscopic gold clusters on foreign substrates (NaCl, KCl)", 1976, J. of Cristal Growth, 33, 291-297.
- Chen E.G., Ohtsuki M. et Crewe A.V " A steam study of a platinium deposit on an amorphous carbon film : The affects of contact voltage in the nucleation process", 1984, Surface Science, 144, 465-476.
- Cordes O. et Harsdorff M. " Investigation of gold clusters wiyh photoelectron spectroscopy ", 1988, Appl. Surface Science, 33/34, 152-159.

- Flueli M., Buffat P.A et Borel J.P. " Real time observation by high resolution electron microscopy (HREM) of the coalescence of small gold particles in the electron beam", 1988, Surface Science, 202, 343-353.
- Gates A.D et Robin J.L " Heterogeneous nucleation on cleavage steps" 1982, Surface Science, 116, 188-204.
- Gates A.D et Robins J.L " Heterogeneous nucleation on cleavage steps ", 1987, Surface Science, 191, 499-517.
- Gegusin Y.E, 1978, Usp Fiz. Nau., 125(3), 489
- Gillet M. et Renou A. " Reorientation of small palladium particles during growth on an MoS₂ substrate" , 1978, 52, 23-30.
- Harsdorff M. et Reiners G. " Mobility of small gold crystallites on the cleavage planes of alkali halides", 1981, 85, 267-273.
- Heinemann K, Kim H.K et Poppa H " Nucleation, growth, and postdeposition thermally induced epitaxy or gold sapphire", 1979, J. Vac. Sci. Technol. 16(2).
- Honjo G., Takayanagi K., Kobayashi K. et Yagi K." Ultra-High-Vacuum in situ electron microscopy of growth processes of epitaxial thin films", 1977, J. of Cristal Growth, 42, 98-109.
- Hrach R. et Sobotka M. " Methods of mathematical morphology in spatial analysis of island metal films", 1990, 69, 49-54.
- Kashchiev Dimo " Recent progress in the theory of thin film growth", 1979, Surface Science, 86, 14-27.
- Kern R. et Krohn M. " Interaction of metal clusters with surface steps", 1989, Phys. Stat. Sol. ,116, 23.
- Koreo Kinoshita " Mobility of small clusters on the substrate surface" , 1981, Thin Solid Films, 85, 223-238.

Kotzé I.A, Lombaard J.C et Henning C.A.O " The accommodation of epitaxial metal embryos on virgin alkali halide surfaces ", 1974, Thin Solid Films, 23, 221-232.

Laaser W, Dabringhaus et Meyer H.J " Investigation of condensation and evaporation of alkali halide crystals by molecular beam methods", 1983, 62, 284-290.

Le Lay G. et Kern R. " Physical methods used for the characterization of modes of epitaxial growth from the vapor phase", 1978, J. Crystal Growth 44, 197-222.

Lee Y.W et Rigsbee.J.M " The effect of dimer mobility on thin film nucleation kinetics", 1986, Surface Science, 173, 49-64.

Lee Y.W et Rigsbee.J.M " The effect of dissociation energies on thin film nucleation kinetics", 1986, 173, 30-48.

Lewis B. " Nucleation theory : Present status and outstanding problems" , 1978, 50, 233-240.

Marilyn A. Listvan " Determination of the dependence of domain growth by direct observation of small metal cluster", 1986, Surface Science, 173, 294-309.

Markov I. et Karaivanov V.D " On the mobility of small epitaxial island - One-Dimesional Model", 1980, Growth and Properties of Metal Clusters, pp.47-55.

Mattox D.M " Thin-Film adhesion and adhesive failure- A perspactive", 1978, ed. American Society for testing and Materials, pp.54-62.

Métois J.J " Mécanisme de coalescence dynamique d'agregat ", 1980, Growth and Properties of Metal Clusters, pp. 35-38.

Métois J.J et Kern R. " Post-Nucleation phenomena in the volmer-weber mode of epitaxy ", 1979, Thin Solid Films, 57, 231-232.

Métois J.J, Heinemann K et Poppa H. " In situ investigation of the mobility of small gold clusters on cleaved MgO surfaces", 1976, App. Phys. Letters, 29, 3-1.

Métois J.J, Heinemann K. et Poppa H." Evidence of translations and relations of gold
cristallites vacuum deposited on (111) MgO surfaces at room temperature.",
1977, Phil. Magazine, 35, 5, 1413-1416.

Métois J.J, Heyraud J.C et Kern R " Surface decoration : Localization of crystallites
along the steps", 1978, Surface Science, 78, 191-208.

Milchev A., Vassileva E. et Kertov V." Electrlytic nucleation of silver on a glassy
carbon electrode", 1980, 107, 323-336.

Mutaftschiev B. "Structure and properties of the interfaces and crysta growth : The
mode approch", 1979, Materials Chemistry, 4, 263-290.

Norman S., Andersson T. et Granqvist C.G " Optical properties of discontinuous gold
films", 1978, Physical Review B, 18, 2.

Norman S. et Andersson T. " Quantitative evolution studies of particles separation,
size and shape for vapour -deposited ultrathin gold films on glass substrates",
1981, Thin Solid Films, 77, 359-366.

Robins J.L " Observation of nucleation processes", 1976, Thin Solid Films, 32, 151-
155.

Robins J.L " Problems and prograss in describing quantitatively the development of
thin film deposits", 1978, Surface Science, 86, 1-13.

Ruckenstein E. et Chen J.J " Wetting phenomena during alternating heating in O2 and
H2 of supported metal crystallites", 1981, J.of Colloid and Interface Science,
86, 1.

Schalansky C. et Munir Z.A. " The influence of an electric discharge on the growth of
Au Crystallites on cleaved (100) NaCl substrate", 1989, J. of Crystal Growth,
97, 310-318.

Trofimov V.I " Spacial correlation of particles in island condensates ", 1974, Fiz.

Tverd. Tela, 16, 2750.

Trofimov V.I " Spacial distribution of interacting nucleation centers in island

condensates" , 1974, Fiz. Tverd. Tela 17, 2478-2480.

Trofimov V.I " Evolution of spacial distribution of nuclei during earlier stages of

vacuum condensation", 1977, Sov.Phys.Solid State, 19, 5

Trusov L. Kristallogr., 1982, 27, 566.

Usher B.F et Robin J.L " The role of preferred surface sites in the nucleation and

growth of gold on sodium chloride", 1987, Thin Solid Films, 149, 363-383.

Velfe H.D " Quantitative investigation of the distribution of gold cluster on NaCl (100)

cleavage Faces", 1976, Thin Solid Films, 32, 271-275.

Venables J.A " Capabilites and limits of nucleation theories", 1976, Thin Solid Films,

32, 135-141.

Venables J.A " Kinetic studies of nucleation and growth at surfaces", 1978, Thin Solid

Films, 50, 357.

Zhdanov G.I.S " Electro-Microscope investigation of the interaction mechanism of

microcrystals in thin films", 1983, Izvestiya Akademii Nauk SSSR., 47, 6, pp.

1191-1197..

Zhdanov G.I.S., 1986, Ian. SSS. Fiz., 50, 424.

Zhdanov G.I.S. et Kousova T.A, 1988, Izvestiya Akademii Nauk SSSR., 52, 7, pp.

1334-1338.