

THÈSE

présentée par

Erwan ADAM

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Joseph Fourier – Grenoble 1

Spécialité physique

ÉTUDES DE SURFACES ET D'INTERFACES DANS LE CADRE DE LA PHYSIQUE STATISTIQUE

soutenue publiquement le 2 juillet 1999

Composition du jury

<i>Président :</i>	Roger MAYNARD
<i>Rapporteurs :</i>	Paolo POLITI Guy TRÉGLIA
<i>Examineur :</i>	François DUCASTELLE
<i>Directeurs de thèse :</i>	Frédéric LANÇON Bernard SALANON

Mis en page avec la classe thloria.

THÈSE

présentée par

Erwan ADAM

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Joseph Fourier – Grenoble 1

Spécialité physique

ÉTUDES DE SURFACES ET D'INTERFACES DANS LE CADRE DE LA PHYSIQUE STATISTIQUE

soutenue publiquement le 2 juillet 1999

Composition du jury

<i>Président :</i>	Roger MAYNARD
<i>Rapporteurs :</i>	Paolo POLITI Guy TRÉGLIA
<i>Examineur :</i>	François DUCASTELLE
<i>Directeurs de thèse :</i>	Frédéric LANÇON Bernard SALANON

Mis en page avec la classe thloria.

À mes parents

À Dzou

Remerciements

Pour l'ambiance chaleureuse dans laquelle j'ai baigné durant ces trois années de thèse et pour les discussions quotidiennes, scientifiques ou non, j'exprime toute ma reconnaissance à Luc BILLARD, Thierry DEUTSCH et surtout à Frédéric LANÇON qui a encadré ce travail en me consacrant une grande partie de son temps sans jamais se départir de sa bonne humeur.

J'adresse des remerciements particuliers à Jacques VILLAIN pour la confiance et la gentillesse dont il a fait preuve à mon égard et surtout pour la relation d'égal à égal qu'il a su instaurer entre nous, à Bernard SALANON, codirecteur de ma thèse depuis Saclay, pour tout l'intérêt qu'il a témoigné pour mon travail, en particulier lors de mon séjour dans son laboratoire, à Anna CHAME pour ses encouragements incessants prodigués ici à Grenoble et ensuite depuis Rio, à Bernard LEGRAND qui a suivi attentivement mon parcours depuis le début de la thèse jusqu'à la lecture de ce mémoire dans son intégralité.

Les résultats présentés sont le fruit de collaborations avec bon nombre de chercheurs. Outre les personnes précédemment citées, je remercie Luc BARBIER, Pascal HECQUET, Alain MARTY, Bernard RODMACQ, Yves SAMSON.

Je tiens également à remercier les membres de mon jury de thèse : Roger MAYNARD qui m'a fait l'honneur de le présider, Paolo POLITI et Guy TRÉGLIA qui ont accepté d'être les rapporteurs de mon travail et François DUCASTELLE pour avoir pris part à ce jury. J'en profite pour remercier à nouveau Frédéric LANÇON et Bernard SALANON.

Je remercie les membres du groupe informatique du Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée, en particulier Jacques-Yves ANDRÉ et Bernard THOMAS, les directeurs successifs du Service de Physique des Matériaux et Microstructures, Alain BOURRET et Jean-Louis PAUTRAT, le chef du laboratoire Nanostructures et Magnétisme, Bernard DIENY. De l'échelon central du département, je remercie particulièrement André CHAMBEROD et René FRANK.

Pour finir, je remercie mes parents, mes soeurs et tous ceux qui m'ont aidé. Merci donc à Jean-Christian ANGLÈS D'AURIAC, Frédéric et Valérie BAUDOIN, Francine CADET, Gérard CASALI, Yasmina CHEGUETTINE, Laurent CHOCRON, Stéphane DAGUET, Isabelle DELEUZE, Laurence GIACOMONI et sa famille, Raphaël GIRARDI, Sylvain GOAPPER, Nicholas GOUBERT, Christine GUENEAU, Aurélie MILLEDROGUES, Olivier PLANTEVIN, Christophe et Odile SOREL, Joan VAN DEN BOSSCHE, Mathias VARIN et sa famille, Hélène WEYANT.

Table des matières

Introduction générale	1
-----------------------	---

Chapitre 1 De la thermodynamique aux problèmes cinétiques dans les simulations Monte Carlo
--

1.1	Introduction, historique de la méthode	5
1.2	Problèmes statiques	7
1.2.1	Définitions	7
1.2.2	Chaîne de configurations	8
1.2.3	Les échantillonnages	8
1.2.4	Chaînes de Markov	10
1.2.5	Algorithmes de Metropolis	12
1.3	Problèmes cinétiques	13
1.3.1	Définitions et solution formelle	13
1.3.2	Processus de Poisson	14
1.3.3	Algorithme de temps de résidence	15
1.3.4	Une classe d'algorithmes	16
1.3.5	Relaxation vers l'équilibre	17
1.3.6	Algorithmes de Metropolis cinétiques	18
1.3.7	Comparaison avec les algorithmes à pas de temps constants	20
1.3.8	Systèmes à plusieurs échelles de temps	20
1.3.9	Une méthode adaptative	21
1.3.10	Exemple d'application	23
1.3.11	Démonstration	24
1.4	Conclusion	27

Chapitre 2 Relaxation thermique de sillons creusés artificiellement sur une surface

2.1	Introduction	29
2.2	Deux conditions sur la taille des échantillons.	33
2.2.1	Répulsion de contact	33
2.2.2	Condition sur la température	34
2.2.3	Compatibilité théories–simulations	35
2.2.4	Modèle unidimensionnel	36
2.3	Cinétique de diffusion	38
2.3.1	Taux de transitions	38
2.3.2	Une interaction attractive cinétique entre marches	39
2.3.3	Simulations	40
2.3.4	Dépendance avec la longueur d’onde.	43
2.3.5	Expression exacte de $\alpha^+(\ell)$ et $\alpha^-(\ell)$	44
2.4	Évaporation, condensation	49
2.4.1	Taux de transitions	49
2.4.2	Simulations	49
2.4.3	Dépendance avec la longueur d’onde.	50
2.5	Conclusion	53

Chapitre 3 Évolution thermique de multicouches NiFe/Ag

3.1	Contexte expérimental	55
3.2	Modèle	58
3.3	Relaxation des interfaces	60
3.4	Ponts ferromagnétiques	61
3.5	Conclusion	64

Chapitre 4 États fondamentaux de couches minces d’alliage binaire sur réseau rigide dans un m

4.1	Introduction	65
4.2	Modèles de paires sur réseau rigide	67
4.2.1	Notations canonique et grand canonique	67
4.2.2	Alliage binaire, relation avec le modèle d’Ising	67
4.3	Recherche des états de base dans le cas du volume	69
4.3.1	Représentation graphique et bornes de l’Hamiltonien	69
4.3.2	Polyèdre de configuration	71
4.3.3	Diagramme de phases	73

4.3.4	Réseau cubique à faces centrées	73
4.4	Notations générales pour les couches minces	78
4.4.1	Hamiltonien	78
4.4.2	Inégalités de sites	79
4.4.3	Inégalités de paires	80
4.4.4	Cas où aucune paire n'est parallèle à la surface ($Z_{\parallel} = 0$)	81
4.5	Réseau carré avec surfaces (01) et réseau cubique simple avec surfaces (001)	85
4.5.1	Inégalités	85
4.5.2	Polyèdre de configuration pour des interactions antiferromagnétiques	86
4.5.3	Diagramme de phases	88
4.6	Réseau cubique à faces centrées avec surfaces (001)	90
4.6.1	Inégalités de tétraèdres	90
4.6.2	Polyèdre de configuration pour $\bar{J} = -J > 0$	90
4.6.3	Diagramme de phases	91
4.7	Conclusion	94

Chapitre 5 Étude thermodynamique d'une couche mince sur réseau cubique à faces centrées
--

5.1	Introduction	95
5.2	Étude thermodynamique en volume	97
5.2.1	Hamiltonien	97
5.2.2	Choix des observables pour $T > 0$	99
5.2.3	Transitions pour différents α	101
5.2.4	Diagramme de phases grand canonique pour $\alpha = 0.2$	102
5.3	Notations utiles à l'étude d'une couche mince (001)	107
5.3.1	Hamiltonien	107
5.3.2	Définition des paramètres d'ordre pour $T > 0$	108
5.3.3	Valeur des paramètres d'ordre pour des structures parfaitement ordonnées	109
5.4	Couche mince de structure $L1_0$ en volume	111
5.4.1	Introduction	111
5.4.2	Structures à $T = 0$	111
5.4.3	$T \gg T_c$	112
5.4.4	Traversée de T_c pour $h_1 - h = 0$	113
5.4.5	Étude pour $T \gtrsim T_c$	114
5.5	Couche mince de structure $L1_2$ en volume	120

5.5.1	Structures à $T = 0$	120
5.5.2	$T \gg T_c$	120
5.5.3	Étude pour $T \gtrsim T_c$	121
5.5.4	Traversée de T_c pour quelques champs de surfaces	122
5.6	Conclusion	132

Chapitre 6 Modélisation de domaines magnétiques dans des couches minces à aimantation perp

6.1	Introduction	133
6.2	Modèle énergétique	135
6.2.1	Énergie magnéto-statique	135
6.2.2	Énergie de paroi	137
6.2.3	Température réduite	137
6.3	Division de la couche en cellules	138
6.3.1	Énergie magnéto-statique	138
6.3.2	Énergie de paroi	140
6.3.3	Retournement d'une cellule	140
6.3.4	Intégration de V_{ij} et de V_c	140
6.4	Configuration d'équilibre à $T = 0K$	142
6.4.1	Rubans <i>versus</i> damiers	142
6.4.2	Taille d'équilibre des rubans	143
6.4.3	Confrontation avec l'expérience	144
6.5	Configuration d'équilibre par Monte Carlo	147
6.6	Configurations hors équilibre	150
6.7	Conclusion	155

Conclusion générale	157
----------------------------	------------

Bibliographie	163
----------------------	------------

Introduction générale

Des techniques récentes d'élaboration de matériaux permettent de fabriquer des objets physiques d'une taille micrométrique voire nanométrique. Citons, parmi les méthodes utilisées au laboratoire, la pulvérisation cathodique [Giacomoni 1998], l'épitaxie par jet moléculaire [Gehanno 1997] ou encore la lithographie qui correspond à une mise en forme d'un matériau existant.

Dans ces objets, la taille des surfaces (séparation entre le matériau lui-même et le vide) ou des interfaces (séparation entre plusieurs constituants, au sens large) devient non négligeable comparée au volume total. Ces «défauts» bidimensionnels ne peuvent donc plus être considérés comme de simples perturbations au comportement habituel en volume. Ils ont une influence mesurable sur le système dont ils sont issus et peuvent même induire, dans certains cas, des phénomènes qui n'existent pas à l'état massif : sélection d'un seul variant d'une phase ordonnée, anisotropie magnétique favorisant une aimantation perpendiculaire au plan d'une couche mince, couplage entre couches magnétiques à travers une couche non magnétique, magnéto-résistance ... L'intérêt technologique de ces systèmes justifie amplement, s'il était besoin de le faire, l'intense activité de recherche fondamentale associée à ces sujets.

L'objectif de cette thèse est donc l'étude théorique et numérique de divers phénomènes physiques induits par la présence de surfaces ou d'interfaces dans le système. Dans tout ce travail, nous nous plaçons dans le cadre de la physique statistique et dans chacun des cas, nous avons choisi des descriptions énergétiques «simples», principalement à base d'interactions de paires à courte portée sur réseau rigide, sauf dans le chapitre 6, où nous introduisons des interactions magnétostatiques.

Les objectifs de cette description simplifiée sont multiples. D'une part, il est possible, dans un cadre simple, d'obtenir des résultats exacts sur la structure du système à tem-

pérature nulle et, ainsi, de comprendre comment la présence des surfaces sélectionne un ou plusieurs variants d'une phase ordonnée. D'autre part, lorsque les interactions sont à courte portée, nous pouvons analyser le comportement d'un grand nombre d'atomes ce qui n'est pas possible dans le cadre d'une description plus précise des interactions (mécanique quantique et calculs *ab-initio*). Nous pouvons également envisager des échelles de temps «réalistes» (vis-à-vis de l'expérience) qui ne sont pas encore accessibles par les méthodes continues basées sur des potentiels semi-empiriques (dynamique moléculaire).

Pour calculer les grandeurs thermodynamiques associées à nos modèles ou pour suivre l'évolution d'un système soumis à un processus cinétique, nous utilisons de manière intensive la méthode de Monte Carlo. Le **chapitre 1** est consacré à cette méthode. Nous rappelons, dans un premier temps, les bases de son utilisation dans le cadre de problèmes statiques. Dans un deuxième temps, nous montrons que l'on peut également l'utiliser pour résoudre de manière exacte des problèmes cinétiques obéissant à une équation maîtresse. Ce chapitre n'est donc pas dédié aux surfaces et interfaces mais il permet d'introduire des notations très générales qui restent valables dans un cadre physique plus précis. Les résultats concernant l'analyse des problèmes cinétiques ont été publiés dans [Adam *et al* 1999a] en collaboration avec Luc Billard et Frédéric Lançon.

Dans le **chapitre 2**, nous envisageons la relaxation thermique d'une surface perturbée vers son état d'équilibre. Le système étudié est mono-atomique. Ce chapitre permet d'introduire des termes importants dans le cadre des surfaces et des interfaces : terrasses, marches, transition rugueuse, facettes, ... Ce travail a été réalisé en collaboration avec Anna Chame, Frédéric Lançon et Jacques Villain et les résultats ont été publiés dans [Adam *et al* 1997].

Les trois chapitres suivants sont consacrés aux systèmes bi-atomiques modèles (alliages binaires «AB»). Tout d'abord, le cas de la démixtion est envisagé dans le **chapitre 3**. Plus précisément, nous étudions comment une structure élaborée sous la forme d'une multicouche évolue lorsque la température du système augmente et nous analysons comment les propriétés structurales influencent les propriétés magnétiques de la multicouche. Ce travail est issu d'une collaboration avec Sophie Bouat, Frédéric Lançon et Bernard Rodmacq et les résultats sont en cours de publication dans [Adam *et al* 1999b].

Le cas de l'ordre (en opposition à la démixtion) est étudié ensuite. Le **chapitre 4**

est consacré à la recherche des états fondamentaux de structures de taille finie dans une direction. En particulier, nous étudions le cas où la structure cristallise sur un réseau cubique à faces centrées et contient deux surfaces de type (001).

L'étude précédente est complétée, par une analyse thermodynamique, dans le **chapitre 5**. Plus précisément, nous regardons l'évolution de l'ordre chimique aux surfaces lorsque l'intérieur de la couche mince (le volume) transite d'une phase ordonnée à basse température vers une phase désordonnée à partir d'une température critique en volume. Ce travail est entrepris en collaboration avec Pascal Hecquet, Bernard Legrand et Bernard Salanon.

Les quatre chapitres précédents présentent des résultats concernant des propriétés structurales ou d'ordre chimique (en confrontation avec les propriétés magnétiques dans le chapitre 3). Le **chapitre 6** est, quant à lui, consacré à une modélisation des domaines magnétiques dans une couche mince. Nous envisageons le cas où celle-ci possède une forte anisotropie uniaxiale qui permet d'obtenir des domaines magnétiques d'aimantation perpendiculaire au plan de la couche. C'est effectivement le cas dans des couches minces d'alliage ordonné $L1_0$ de fer-palladium étudiées au laboratoire. Ce travail se fait donc en confrontation avec les résultats expérimentaux obtenus sur ces couches minces. Cette étude est menée en étroite collaboration avec Alain Marty et Yves Samson.

Chapitre 1

De la thermodynamique aux problèmes cinétiques dans les simulations Monte Carlo

1.1 Introduction, historique de la méthode

Dans les différents chapitres de cette thèse, nous envisageons des problèmes physiques de natures très différentes. Un dénominateur commun à ces études (hormis le chapitre 4 qui traite de la recherche d'états fondamentaux) est l'utilisation de la méthode numérique de Monte Carlo. Il est donc nécessaire de lui consacrer un chapitre et d'introduire des notations générales qui engloberont les notations prises ultérieurement.

La méthode de Monte Carlo porte le nom du casino car elle utilise, en pratique, le hasard et plus précisément les nombres aléatoires pour calculer des grandeurs déterministes par échantillonnage. En pratique, car les justifications théoriques de la méthode reposent sur la théorie des probabilités dans laquelle, mathématiquement, le hasard est absent. Elle est utilisée dès la fin du dix-neuvième siècle pour calculer numériquement des intégrales. Dans ce cadre, on trouvera une histoire de la méthode, la théorie associée et quelques exemples d'application dans [Hammersley et Handscomb 1964] ainsi que d'autres exemples dans [Press *et al* 1992, Koonin 1986].

Dans le cadre de la physique statistique et plus précisément du calcul de grandeurs thermodynamiques, elle est utilisée pour la première fois en 1953 par Metropolis *et al.* [Metropolis *et al* 1953] (l'article original est reproduit dans [Ciccotti *et al* 1987]). La

description que nous en donnons dans ce cas (section 1.2) est brève car largement détaillée par ailleurs dans la littérature. Le lecteur intéressé pourra se reporter aux livres édités par Kurt Binder [Binder 1979, Binder 1984] ainsi qu'à la monographie récente [Binder 1997] qu'il a consacrée à ce sujet.

La description que nous en donnons dans le cadre des problèmes cinétiques (section 1.3) est beaucoup plus approfondie. En particulier, nous introduisons une nouvelle approche qui permet de résoudre de manière exacte un problème cinétique obéissant à une équation maîtresse. Nous détaillons une classe d'algorithmes qui convergent tous vers le problème cinétique posé. Cette classe contient, en particulier, l'algorithme de Bortz, Kalos et Lebowitz [Bortz *et al* 1975] (encore appelé algorithme de temps de résidence). Elle permet également d'interpréter les algorithmes statiques en terme de cinétique. Les résultats concernant cette partie ont été publiés récemment dans un article [Adam *et al* 1999a].

1.2 Problèmes statiques

1.2.1 Définitions

Étant donné un système fini discret pouvant occuper un nombre \mathcal{N} de configurations, soit un entier $i \in [1, \mathcal{N}]$ permettant d'indexer ces configurations. Nous associons une énergie $E_i \neq +\infty$ à la configuration indexée par i et nous appelons fonction de partition du système, la somme finie

$$\mathcal{Z} \equiv \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \exp(-\beta E_i) \quad (1.1)$$

où $\beta > 0$ représente l'inverse de la température T . Rappelons que par la fonction de partition, nous calculons l'énergie libre du système $F \equiv -\ln(\mathcal{Z})/\beta$ et qu'en passant par l'entropie $S \equiv -\partial F/\partial T$, l'énergie interne $U \equiv F + TS$ se réécrit $U = (1/\mathcal{Z}) \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} E_i \exp(-\beta E_i)$. Ainsi, la configuration i intervient dans cette somme avec un « poids » $\exp(-\beta E_i)/\mathcal{Z}$ multiplié par la valeur de l'observable énergie de la configuration i .

Plus généralement, nous calculons, en physique statistique, la valeur $\langle \mathcal{O} \rangle$ d'une observable \mathcal{O} permettant de décrire le système, par

$$\langle \mathcal{O} \rangle \equiv \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{O}_i \exp(-\beta E_i). \quad (1.2)$$

Notons que la relation (1.2) peut s'interpréter comme la moyenne de \mathcal{O} sur l'espace de probabilité défini par les \mathcal{N} configurations et les probabilités $p_i = \exp(-\beta E_i)/\mathcal{Z}$. Ainsi, on parle pour $\langle \mathcal{O} \rangle$ de *moyenne thermodynamique* de l'observable \mathcal{O} .

Il est ainsi possible de calculer explicitement la valeur des grandeurs thermodynamiques dans quelques cas rares. Par exemple, lorsque \mathcal{N} est « petit » (ce qui n'a pas beaucoup d'intérêt habituellement), il suffit de calculer les sommes (1.1) et (1.2) de manière exhaustive. En revanche, dès que \mathcal{N} est « grand », cela devient impossible. Toutefois, il est parfois possible de calculer sous forme compacte la limite thermodynamique de l'énergie libre : $\lim_{\mathcal{N} \rightarrow \infty} F/\mathcal{N}$, notamment par des techniques de matrice de transfert. Ceci permet d'avoir accès à des renseignements importants en particulier ceux concernant les transitions de phase du système.

Dans les autres cas, on peut envisager de calculer numériquement la moyenne des observables représentatives du système par la relation (1.2). La méthode de Monte Carlo est alors adaptée à ce genre de calcul.

1.2.2 Chaîne de configurations

La méthode de Monte Carlo consiste à générer, par un processus aléatoire, une chaîne (i_0, \dots, i_{n-1}) de n configurations de telle façon que la fréquence d'apparition $f_{i,n}$ de la configuration indexée par i approche, lorsque n est grand, un nombre π_i donné d'avance :

$$f_{i,n} \equiv \frac{n_i}{n} \simeq \pi_i > 0 \quad (1.3)$$

n_i étant le nombre d'apparitions de i dans la chaîne.

Il est alors possible [Binder 1976, Binder 1997] d'avoir une valeur approchée de (1.2) par

$$\overline{\mathcal{O}}_n = \frac{\sum_{s=0}^{n-1} \mathcal{O}_{i_s} \exp(-\beta E_{i_s}) / \pi_{i_s}}{\sum_{s=0}^{n-1} \exp(-\beta E_{i_s}) / \pi_{i_s}} \quad (1.4)$$

Notons que si les \mathcal{N} relations (1.3) sont *toutes satisfaites comme des égalités*, les expressions (1.2) et (1.4) sont strictement équivalentes.

Il nous faut donc maintenant trouver le moyen (c'est-à-dire la méthode d'échantillonnage) de générer une chaîne de configurations de manière à satisfaire les relations (1.3). Il nous faut également choisir judicieusement les valeurs de π_i (l'échantillonnage lui-même) pour que la convergence se fasse en un nombre de configurations explorées raisonnable. Ces deux points sont indissociables comme nous allons le voir dans la suite.

1.2.3 Les échantillonnages

L'échantillonnage le plus simple que nous puissions imaginer est l'échantillonnage uniforme $\pi_i = 1/\mathcal{N}$. Dans ce cas, la méthode d'échantillonnage est directe et la relation (1.4) s'écrit

$$\overline{\mathcal{O}}_n = \frac{\sum_{s=0}^{n-1} \mathcal{O}_{i_s} \exp(-\beta E_{i_s})}{\sum_{s=0}^{n-1} \exp(-\beta E_{i_s})} \quad (1.5)$$

Chaque configuration i possède la même fréquence d'apparition dans la chaîne et contribue aux deux sommes avec un poids $\exp(-\beta E_i)$. En pratique, ces deux points rendent cet échantillonnage inopérant. En effet, concernant le premier point, il est clair que pour que la fréquence d'apparition de chaque configuration soit proche de $1/\mathcal{N}$, il faut explorer un nombre de configurations qui est de l'ordre de grandeur du nombre total de configurations et si nous pouvions faire cela ... nous pourrions tout aussi bien calculer la fonction de partition de manière exhaustive! Concernant le second point, le problème vient du fait que la valeur des $\exp(-\beta E_i)$ peut varier sur plusieurs ordres de grandeur. Ainsi, beaucoup de configurations explorées dans la chaîne contribuent avec un poids ridicule dans les sommes.

Cette seconde remarque donne une idée sur la méthode à adopter pour pouvoir utiliser (1.4) efficacement. En effet, si on choisit l'échantillonnage préférentiel (*importance sampling* en anglais) suivant (avec $\alpha_i > 0$)

$$\pi_i = \frac{\alpha_i \exp(-\beta E_i)}{\sum \alpha_i \exp(-\beta E_i)} \quad (1.6)$$

la relation (1.4) s'écrit

$$\overline{\mathcal{O}}_n = \frac{\sum_{s=0}^{n-1} \mathcal{O}_{i_s} / \alpha_{i_s}}{\sum_{s=0}^{n-1} 1 / \alpha_{i_s}} \quad (1.7)$$

Ainsi, lorsque les α_i sont de l'ordre de l'unité, chaque configuration explorée contribue aux sommes avec le même ordre de grandeur. Notons que lorsque tous les α_i sont égaux à un, l'échantillonnage préférentiel (1.6) se réécrit

$$\pi_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\mathcal{Z}} \quad (1.8)$$

ce qui correspond aux poids apparaissant naturellement dans la relation (1.2). Dans ce cas, la moyenne (1.4) se transforme en moyenne arithmétique

$$\overline{\mathcal{O}}_n = \frac{1}{n} \sum_{s=0}^{n-1} \mathcal{O}_{i_s} \quad (1.9)$$

Le problème avec l'échantillonnage (1.8), ou plus généralement l'échantillonnage (1.6), est que le dénominateur n'est pas explicitement connu (en particulier, pour $\alpha_i = 1$, \mathcal{Z} n'est pas explicitement connue). Il est alors impossible de construire directement la chaîne avec la bonne distribution. Comment générer alors une chaîne de configurations qui converge vers une distribution connue, *seulement formellement*, d'avance? La réponse est donnée par les chaînes de Markov.

1.2.4 Chaînes de Markov

Supposons que la configuration i_s dans la chaîne soit la configuration i , la configuration suivante i_{s+1} est générée par un processus aléatoire, c'est-à-dire que la configuration suivante est j avec la probabilité $p_{ij} \in [0, 1]$. La chaîne de configurations ainsi construite est appelée une chaîne de Markov de rang 1 car la probabilité d'obtenir la configuration j ne dépend que de la configuration précédente. Cette chaîne est *homogène* car la probabilité p_{ij} ne dépend pas de la position de la configuration i dans la chaîne. De plus la matrice P de dimension $\mathcal{N} \times \mathcal{N}$ définie par les p_{ij} est *stochastique* car $p_{ij} \geq 0$ et $\sum_j p_{ij} = 1$.

Intéressons-nous à la variable aléatoire *fréquence d'apparition* définie dans (1.3). Supposons que nous ayons généré la chaîne i_0, \dots, i_{n-1} , $f_{i,n}$ peut se réécrire

$$f_{i,n} = \frac{\delta_{ii_0} + \dots + \delta_{ii_{n-1}}}{n}, \quad (1.10)$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker qui vaut un si $i = j$ et zéro sinon.

Or, la probabilité d'avoir construit cette chaîne particulière est $p_{i_0 i_1} p_{i_1 i_2} \dots p_{i_{n-2} i_{n-1}}$. Ainsi, la valeur moyenne de $f_{i,n}$ est

$$\overline{f_{i,n}} = \sum_{i_1, \dots, i_{n-1}} p_{i_0 i_1} \dots p_{i_{n-2} i_{n-1}} \frac{\delta_{ii_0} + \dots + \delta_{ii_{n-1}}}{n} \quad (1.11)$$

Il est alors aisé de montrer par récurrence que $\overline{f_{i,n}}$ se réécrit

$$\overline{f_{i,n}} = \left[\frac{1}{n} \sum_{k=0}^{n-1} P^k \right]_{i_0 i} \quad (1.12)$$

Pour satisfaire, *en moyenne*, la relation (1.3), nous voulons que $\overline{f_{i,n}}$ tende vers π_i indépendamment de i_0 , quand n devient grand. Pour cela, il faut et il suffit que la matrice P^k converge, *au sens de Césaro*, vers la matrice Π dont toutes les lignes sont égales à $\pi_1, \dots, \pi_{\mathcal{N}}$. Il nous faut donc trouver des conditions sur la matrice P pour que cette convergence soit réalisée.

En pratique, on impose des conditions restrictives sur P qui permettent de montrer la convergence de P^k vers Π au sens habituel, cette convergence impliquant celle de Césaro. Supposons en effet les conditions suivantes :

1. Condition dite du bilan détaillé : pour tout couple de configurations (i, j) , nous avons

$$\pi_i p_{ij} = \pi_j p_{ji} \quad (1.13)$$

2. Condition dite d'ergodicité : pour tout couple de configurations (i, j) , il existe un chemin (i, i_1, \dots, i_n, j) tel que $p_{ii_1} \cdots p_{i_n j} > 0$.
3. Une de ces conditions est vérifiée : il existe i tel que $p_{ii} > 0$ ou bien il existe i et j tels que l'on puisse trouver deux chemins de longueur de parités différentes allant de i à j ou bien ...

alors, nous pouvons démontrer que (i) P est diagonalisable par un changement de base réel, (ii) les valeurs propres sont de module inférieur ou égal à 1, (iii) 1 est valeur propre simple et (iv) -1 n'est pas valeur propre (à l'aide d'une des conditions 3). Ceci permet d'écrire $P^k \rightarrow \Pi$ quand $k \rightarrow \infty$, ce qui assure la convergence au sens de Césaro et ce qui implique

$$\overline{f_{i,n}} \rightarrow \pi_i \quad (1.14)$$

indépendamment de la configuration de départ.

Notons que la relation (1.14) qui concerne la valeur moyenne de la fréquence d'apparition n'implique pas de manière triviale la relation (1.3) qui concerne, elle, une chaîne de configuration particulière. Toutefois, il existe des théorèmes, en supposant les conditions sur P précitées, qui permettent d'établir des résultats sur une chaîne particulière (par exemple, il est possible de montrer que la probabilité pour que $f_{i,n} \rightarrow \pi_i$ sur une chaîne particulière est égale à un). Le lecteur intéressé par ce point subtil, important et rarement discuté pourra se référer à [Binder 1976] (page 8) pour obtenir de plus amples références.

Notons également que la relation (1.13) ne spécifie pas la matrice P mais donne seulement une condition que celle-ci doit vérifier. Il existe des matrices P qui ont été largement utilisées dans la littérature (nous donnons l'exemple de la fonction de Metropolis dans la section suivante) mais la recherche dans ce domaine n'est absolument pas figée. Le meilleur exemple en est les algorithmes d'amas qui ont été proposés pour accélérer la convergence dans le cas des modèles d'Ising et de Potts [Swendsen et Wang 1987, Wolff 1989].

1.2.5 Algorithmes de Metropolis

Dans la partie de ce chapitre concernant les problèmes cinétiques, nous utilisons le terme *algorithmes de type Metropolis* que nous allons donc définir maintenant. En effet, le terme Metropolis est tellement cité en simulation Monte Carlo qu'il devient nécessaire de définir dans quel sens nous l'employons. Rappelons tout d'abord que dans leur article original [Metropolis et al 1953], Metropolis et al. étudient, dans l'ensemble canonique, un ensemble de particules en interaction et qu'ils utilisent l'algorithme (abrégé) suivant : supposons que le système soit dans une configuration i d'énergie E_i , (i) une nouvelle configuration j est construite en déplaçant faiblement et de manière aléatoire (avec une distribution uniforme) toutes les particules, (ii) cette configuration d'énergie E_j est acceptée avec une probabilité $a_{ij} = \min(1, \exp(-\beta(E_j - E_i)))$. Cette probabilité vérifie le bilan détaillé (1.13) avec $\pi_i = \exp(-\beta E_i)/\mathcal{Z}$ et la configuration j étant choisie de manière uniforme, la moyenne des observables se fait par la moyenne arithmétique (1.9).

C'est parfois le fait de décomposer la matrice P en un produit $p_{ij} = \alpha_{ij}a_{ij}$ où α_{ij} représente le choix d'une configuration et a_{ij} , le fait de l'accepter ou de la refuser, qui est appelé algorithme de type Metropolis [Caracciolo et al 1994]. Mais le plus souvent, c'est le fait d'accepter la configuration d'essai j avec la probabilité $a_{ij} = \min(1, \pi_j/\pi_i)$ qui est appelé Metropolis. Il est alors sous-entendu (et bien souvent non écrit) par la façon dont est faite la moyenne (1.4), que la configuration j a été choisie de manière uniforme parmi un nombre *constant* N de configurations.

Notre définition se situe entre les deux. Nous parlerons d'algorithme de type Metropolis lorsque, le système étant dans la configuration i , une configuration d'essai j est choisie de manière uniforme parmi un nombre n_i puis acceptée avec une probabilité a_{ij} . Notons que si a_{ij} vérifie la relation (1.13) avec $\pi_i = \exp(-\beta E_i)/\mathcal{Z}$, alors le produit $p_{ij} = (1/n_i)a_{ij}$ vérifie $n_i\pi_i p_{ij} = n_j\pi_j p_{ji}$. Donc, si n_i n'est pas constant, il faut faire attention de faire correctement la moyenne (1.4).

1.3 Problèmes cinétiques

Il n'y a visiblement pas de temps dans la méthode de Monte Carlo décrite dans la section précédente. Il y a seulement des observables moyennées sur un échantillon de configurations. Pourtant, de nombreux auteurs ont tenté de donner une interprétation dynamique aux chaînes de Markov et plus particulièrement aux algorithmes de type Metropolis dans lesquels le nombre de configurations d'essai N est constant (voir la section 1.2.5 pour plus de précision). Ainsi, à chaque pas de la chaîne est associé un intervalle de temps constant et proportionnel à $1/N$ et c'est ce qui définit la cinétique du procédé. Nous appellerons ces algorithmes, *algorithmes à pas de temps constants*. Pour une référence générale qui en contient bien d'autres sur cette interprétation dynamique, se référer à [Binder 1997] page 509.

Parallèlement, un algorithme dû à Bortz, Kalos et Lebowitz [Bortz et al 1975] et destiné à améliorer le calcul de quantités statiques, est apparu dans lequel le système change de configuration à chaque pas mais où les moyennes se font par intégration sur une variable aléatoire, temps.

Nous proposons ici une nouvelle approche pour décrire le moyen de traiter des problèmes dynamiques par Monte Carlo. Ceci nous permet de faire le lien entre les deux approches précédentes.

1.3.1 Définitions et solution formelle

Comme dans la section concernant les problèmes statiques, nous envisageons le cas fini et discret d'un système pouvant occuper un nombre \mathcal{N} de configurations. Nous définissons un problème cinétique sur ce système en choisissant une configuration particulière i_0 comme configuration initiale ($t = 0$) et en se donnant les taux de transition $\omega_{ij} \geq 0$ entre les différentes configurations. Le système étant en i , ω_{ij} représente la probabilité par unité de temps pour que le système transite de i à $j \neq i$. Nous nous posons la question suivante :

Quelle est la probabilité $Q_i(t)$ pour que le système soit dans la configuration i au temps $t \geq 0$?

Si nous parvenons à calculer les grandeurs $Q_i(t)$, nous aurons alors accès à la valeur de n'importe quelle observable \mathcal{O} du système au temps t par

$$\mathcal{O}(t) = \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} Q_i(t) \mathcal{O}_i \quad (1.15)$$

Or, la question précédente possède une solution formelle. En effet, définissant la matrice $\Omega = (\Omega_{ij})$ par $\Omega_{ij} = \omega_{ij}$ si $j \neq i$ et $\Omega_{ii} = -\sum_{j \neq i} \omega_{ij}$, la probabilité $Q_i(t)$ vérifie l'équation maîtresse suivante

$$\dot{Q}_i(t) = \sum_j Q_j(t) \Omega_{ji}, \quad (1.16)$$

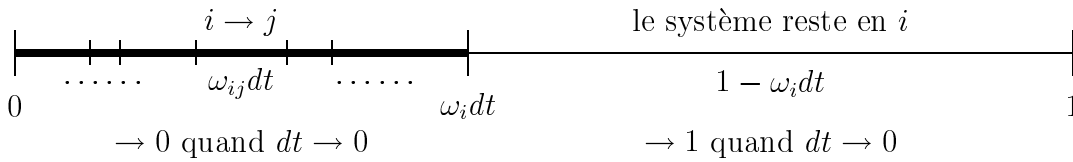
Soit $[Q_1(0) \cdots Q_{\mathcal{N}}(0)]$, le vecteur initial, c'est-à-dire $Q_{i_0}(0) = 1$ pour i_0 et $Q_{j \neq i_0}(0) = 0$, la relation (1.16) donne donc la solution

$$[Q_1(t) \cdots Q_{\mathcal{N}}(t)] = [Q_1(0) \cdots Q_{\mathcal{N}}(0)] [\exp(\Omega t)] \quad (1.17)$$

Comme dans le cas des calculs statiques, si le nombre de configurations \mathcal{N} est « petit », il est tout à fait possible d'écrire explicitement la relation (1.17). Mais dès que \mathcal{N} est grand, il est nécessaire d'avoir recours à une approche numérique pour résoudre le problème. Nous explicitons dans la suite une approche Monte Carlo qui permet de retrouver de manière algorithmique la relation (1.16).

1.3.2 Processus de Poisson

Supposons le système dans l'état i au temps t et envisageons les événements possibles entre t et $t + dt$. Le diagramme suivant représente tous ces événements.



Le segment en trait fort représente la probabilité pour que le système transite dans une configuration $j \neq i$, on a posé $\omega_i = \sum_{j \neq i} \omega_{ij}$. Le trait fin représente le complémentaire, c'est-à-dire la probabilité pour que le système reste en i . Lorsque l'intervalle de temps $dt \rightarrow 0$, la probabilité pour qu'un événement ait lieu (segment en trait fort) tend vers

0 et la probabilité du complémentaire tend bien sur vers 1. Ceci définit un *processus de Poisson* duquel on peut conclure deux choses :

1. Le temps de résidence dans la configuration i est une variable aléatoire, indépendante de la configuration dans laquelle le système va transiter, et de densité de probabilité

$$f_i(t) = \omega_i \exp(-\omega_i t) \quad (1.18)$$

2. La probabilité conditionnelle pour que le système aille dans la configuration j sachant qu'il a transité au temps t est indépendante de ce temps de résidence et s'écrit

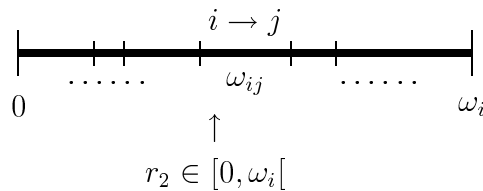
$$p_{ij} = \omega_{ij} / \omega_i \quad (1.19)$$

Pour démontrer le point 1, il suffit d'écrire que $f_i(t)dt$ est égal à la probabilité pour que le système ne transite pas jusqu'à t multiplié par la probabilité pour qu'il transite entre t et $t+dt$. Pour le point 2, il faut écrire la probabilité que le système transite dans j entre t et $t+dt$, faire tendre dt vers 0, et diviser le résultat $f_{ij}(t) = \omega_{ij} \exp(-\omega_i t)$ par $f_i(t)$ pour obtenir la probabilité conditionnelle.

1.3.3 Algorithme de temps de résidence

L'algorithme de temps de résidence [Bortz *et al* 1975, Lançon *et al* 1985] découle directement de la section précédente. Il comprend les deux opérations suivantes :

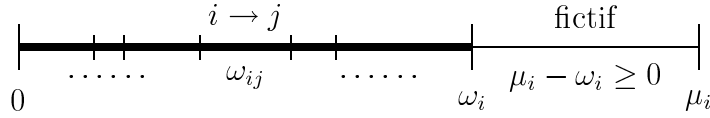
1. Le temps est incrémenté d'une quantité aléatoire qui doit vérifier la densité de probabilité (1.18). En pratique, on génère un nombre aléatoire uniforme $r_1 \in]0, 1]$ et on prend $\Delta t = -\ln(r_1)/\omega_i$. Il est alors facile de montrer que le temps est correctement distribué.
2. Pour choisir la configuration dans laquelle le système transite, il faut générer un second nombre aléatoire uniforme $r_2 \in [0, \omega_i[$ et trouver vers quel segment ce nombre pointe. On obtient ainsi la configuration j avec la probabilité $p_{ij} = \omega_{ij}/\omega_i$.



Le principal avantage de cet algorithme est que le système change de configuration à chaque cycle. Mais il existe deux inconvénients majeurs. D'une part, il nécessite le calcul explicite (non formel) de tous les ω_{ij} , ce qui peut s'avérer très coûteux en temps de calcul si, par exemple, il existe des interactions à longues portées dans le système ou bien si chaque calcul met en œuvre une minimisation complète du système. D'autre part, l'opération du choix de la configuration peut requérir également un long temps de calcul [Maksym 1988, Blue et al 1995]. Nous reviendrons sur ces points lorsque nous comparerons l'efficacité de différents algorithmes. Auparavant, nous allons définir une classe entière d'algorithmes dont l'algorithme de temps de résidence fait partie.

1.3.4 Une classe d'algorithmes

Imaginons que nous ajoutions aux processus de Poisson réels pris en compte dans la section précédente, un processus de Poisson fictif dans lequel *il ne se passe rien* (nous analyserons dans les sections suivantes l'utilité de procéder à cette manipulation). Cet ajout peut se schématiser sur le diagramme suivant



où le trait fort représente les transitions réelles vers des configurations $j \neq i$ et le trait fin, le processus de Poisson fictif. L'algorithme que nous proposons est similaire à celui du temps de résidence et s'écrit sous forme de cycles de deux opérations :

1. Tout d'abord, le temps est incrémenté d'une quantité aléatoire Δt de densité de probabilité

$$\rho_i(\Delta t) = \mu_i \exp(-\mu_i \Delta t) \quad (1.20)$$

En pratique, nous pouvons générer un nombre aléatoire uniforme $r_1 \in]0, 1]$ et prendre $\Delta t = -\ln(r_1)/\mu_i$.

2. Le système transite dans la configuration $j \neq i$ avec la probabilité p_{ij} et il reste dans la configuration i avec la probabilité p_{ii} avec

$$p_{ij} = \frac{\omega_{ij}}{\mu_i} \quad \text{si } j \neq i \quad (1.21)$$

$$p_{ii} = 1 - \frac{\omega_i}{\mu_i} \quad \text{avec } \omega_i = \sum_{j \neq i} \omega_{ij}. \quad (1.22)$$

La valeur de μ_i n'est pas précisée mais doit satisfaire la condition $p_{ii} \geq 0$, c'est-à-dire :

$$\mu_i \geq \omega_i. \quad (1.23)$$

L'écriture précédente forme une classe d'algorithmes dans le sens que la relation (1.23) définit une condition que doit vérifier le jeu de valeurs $\{\mu_i\}$ mais ne spécifie aucunement leurs valeurs. En fait, chaque jeu de valeurs de $\{\mu_i\}$ donne des probabilités $\{p_{ij}\}$ et $\{p_{ii}\}$ différentes et donc définit un algorithme de Monte Carlo différent.

Une fois cet algorithme défini, nous pouvons écrire la probabilité $Q_i^{MC}(t)$ pour que le système soit dans la configuration i au temps t . On montre alors (la démonstration est donnée dans [Adam *et al* 1999a] et reproduite dans la section 1.3.11) que $Q_i^{MC}(t)$ vérifie l'équation maîtresse (1.16) *indépendamment* du jeu de valeurs $\{\mu_i\}$. En d'autres termes, cette classe d'algorithmes résout le problème cinétique posé. Les grandeurs $\{\mu_i\}$ ne modifient pas ce résultat et peuvent donc être choisies par l'utilisateur à partir du moment où la relation (1.23) est respectée.

Par exemple, si nous choisissons $\mu_i = \omega_i$, nous retrouvons l'algorithme de temps de résidence. Nous avons donc implicitement démontré que cet algorithme satisfait bien l'équation maîtresse. En fait, l'utilité principale d'introduire les grandeurs $\{\mu_i\}$ est de pouvoir interpréter les algorithmes de type Metropolis définis dans la section 1.2.5 en terme de cinétique comme nous le détaillons dans la section 1.3.6.

Avant de discuter plus avant les différents cas particuliers contenus dans cette classe, nous allons analyser de manière générale la relaxation vers l'équilibre.

1.3.5 Relaxation vers l'équilibre

Pour étudier l'évolution du système aux temps longs, nous allons supposer que la matrice Ω vérifie des conditions qui sont similaires à celles introduites dans le cas des chaînes de Markov (section 1.2.4). Supposons donc les conditions suivantes :

1. Condition du bilan détaillé : pour tout couple (i, j) , nous avons

$$\exp(-\beta E_i) \omega_{ij} = \exp(-\beta E_j) \omega_{ji} \quad (1.24)$$

2. Condition d'ergodicité : pour tout couple (i, j) , il existe un chemin (i, i_1, \dots, i_n, j) tel que $\omega_{ii_1} \dots \omega_{i_n j} > 0$.

alors, on montre [Siegert 1949] que la matrice Ω est diagonalisable avec les valeurs propres réelles $\{-\lambda_k, k \in [1, \mathcal{N}]\}$ telles que $\lambda_1 = 0$ et $\lambda_k > 0$ pour tout $k \geq 2$. Ces valeurs propres définissent les temps de relaxation $\tau_k = 1/\lambda_k$ pour $k \geq 2$. On a alors

$$\lim_{t \rightarrow \infty} Q_i(t) = \frac{\exp -\beta E_i}{Z} \quad (1.25)$$

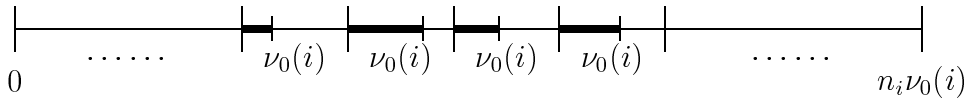
Z étant la fonction de partition du système (1.1). On converge donc vers les résultats de la thermodynamique. En particulier, on peut faire une étude thermodynamique du système en introduisant une cinétique virtuelle, en utilisant un des algorithmes cinétiques proposés et en étudiant les temps longs.

1.3.6 Algorithmes de Metropolis cinétiques

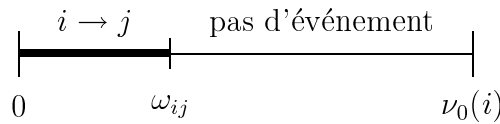
Pour introduire les algorithmes de Metropolis (section 1.2.5) adaptés aux problèmes cinétiques, il est nécessaire de définir deux grandeurs. Soit n_i , le nombre de configurations $j \neq i$ vraiment connectées à i ($\omega_{ij} > 0$) et soit $\nu_0(i)$, un nombre satisfaisant

$$\nu_0(i) \geq \max_j (\omega_{ij}) \quad (1.26)$$

Un algorithme de Metropolis cinétique avec n_i configurations d'essai est construit en particulierisant le diagramme du paragraphe 1.3.4 avec $\mu_i = n_i \nu_0(i)$ c'est-à-dire que l'intervalle $[0, \mu_i]$ est divisé en n_i segments de longueur $\nu_0(i)$



où chaque segment contient deux intervalles. Le premier, de longueur ω_{ij} , concerne un événement $i \rightarrow j$ et le deuxième, de longueur $\nu_0(i) - \omega_{ij}$, représente une partie du processus de Poisson fictif introduit dans le paragraphe 1.3.4.



Plus précisément, l'algorithme est le suivant :

1. Le temps est incrémenté d'une quantité aléatoire Δt de densité de probabilité

$$\rho_i(\Delta t) = n_i \nu_0(i) \exp(-n_i \nu_0(i) \Delta t) \quad (1.27)$$

2. Une *configuration d'essai* $j \neq i$ est choisie de manière uniforme parmi les n_i possibles.
3. Le système transite dans la configuration $j \neq i$ (trait fort) avec la probabilité $\omega_{ij}/\nu_0(i)$ et il reste dans la configuration i (trait fin) avec la probabilité $1 - \omega_{ij}/\nu_0(i)$.

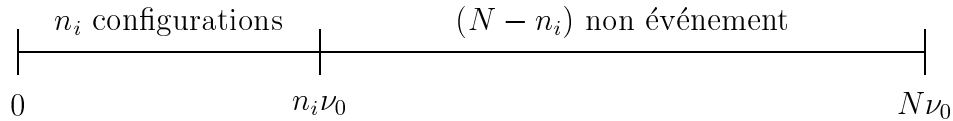
Il est clair que cet algorithme appartient à la classe proposée. Il résout donc le problème cinétique posé.

Le principal avantage, comparé à l'algorithme de temps de résidence, est qu'il ne nécessite le calcul explicite que d'une seule valeur de ω_{ij} par cycle puisque cette grandeur n'est utilisée que dans l'opération 3. L'inconvénient est qu'il existe une probabilité de *rejet* mesurée par $p_{ii} = 1 - \omega_i/\mu_i$. De plus, il faut également, en pratique, gérer un tableau contenant les indices des configurations vraiment connectées à la configuration courante.

Il est également possible de construire un algorithme de Metropolis cinétique où le nombre de configurations d'essai est le même pour toutes les configurations. Pour ceci, il suffit de définir deux grandeurs N et ν_0 telles que

$$N \geq \max_i(n_i) \quad \text{et} \quad \nu_0 \geq \max_{(i,j)}(\omega_{ij}) \quad (1.28)$$

et d'interpréter le diagramme du paragraphe 1.3.4 avec $\mu_i = N\nu_0$ constant. Pour la configuration i courante, nous avons donc le diagramme suivant



L'algorithme s'écrit :

1. Le temps est incrémenté d'une quantité aléatoire Δt de densité de probabilité identique pour toutes les configurations $N\nu_0 \exp(-N\nu_0 \Delta t)$.
2. Un intervalle parmi les N est choisi de manière uniforme.
3. Si cet intervalle correspond à un non événement, on retourne en 1. Si cet intervalle correspond à une des n_i configurations, le système transite dans cette configuration $j \neq i$ avec la probabilité ω_{ij}/ν_0 et il reste dans la configuration i avec la probabilité $1 - \omega_{ij}/\nu_0$.

La principale différence entre les algorithmes à pas de temps constants décrits au début de la section 1.3 et l'algorithme proposé ici est que, dans les premiers, le pas de temps serait constant et égal à $\Delta t = 1/(\nu_0 N)$ alors que dans le second, c'est une variable aléatoire. Nous allons analyser ce que cela implique sur les temps de relaxation du système dans la section suivante.

1.3.7 Comparaison avec les algorithmes à pas de temps constants

Si le pas de temps est une constante Δt , l'état du système est connu à tout instant

$$[Q(t)] = [Q(0)] [\mathbf{1} + \Omega \Delta t]^{\text{int}(t/\Delta t)} \quad (1.29)$$

alors que le résultat exact est donné par la relation (1.17). Le terme $\exp(-t/\tau_k)$ dans (1.17) est donc remplacé par

$$\left(1 - \frac{\Delta t}{\tau_k}\right)^{\text{int}(t/\Delta t)} \quad (1.30)$$

dans (1.29). Ainsi, pour les temps de relaxation tels que $\Delta t > \tau_k$, (1.30) est une fonction oscillante. Ceci implique que le pas de temps est trop grand pour permettre d'étudier ce temps de relaxation. Pour les temps de relaxation tels que $\Delta t < \tau_k$, (1.30) s'écrit

$$\exp\left(\text{int}(t/\Delta t) \ln\left(1 - \frac{\Delta t}{\tau_k}\right)\right) \sim \exp(-t/\tau'_k) \text{ quand } t \gg \Delta t \quad (1.31)$$

avec

$$\tau'_k = -\frac{\Delta t}{\ln(1 - \Delta t/\tau_k)} < \tau_k \quad (1.32)$$

Ainsi, les algorithmes à pas de temps constants sous-estiment les temps de relaxation du système. Par exemple, pour un pas de temps $\Delta t = \tau_k/10$, le temps de relaxation τ_k est sous-estimé de 5%.

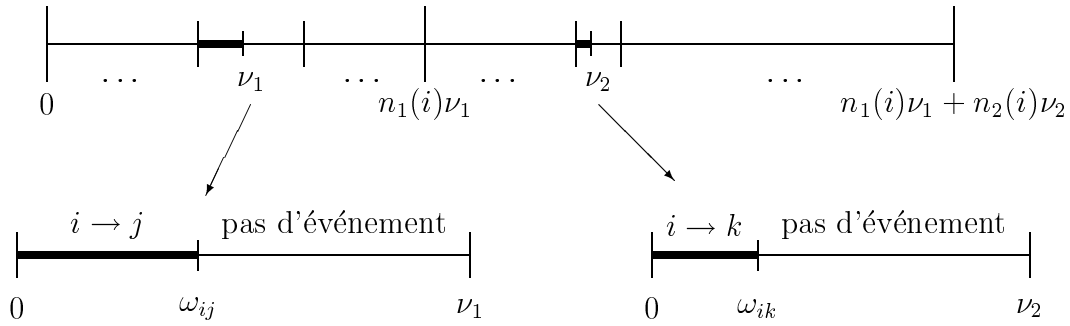
1.3.8 Systèmes à plusieurs échelles de temps

De nombreux processus cinétiques différents peuvent intervenir dans l'évolution d'un système physique. Souvent, des événements fréquents et des événements rares coexistent dans le même système. Par exemple, il est facile de concevoir que pour un système avec

surfaces, la diffusion atomique en surface soit beaucoup plus rapide que la diffusion atomique en volume. Or les deux phénomènes sont importants.

La classe d'algorithmes proposée ici donne un moyen simple de traiter correctement un système contenant plusieurs processus cinétiques de fréquences différentes. Imaginons en effet que le système soit dans la configuration i et que certains taux de transition s'écrivent $\omega_{ij} = \nu_1 \alpha_{ij}$ alors que les autres se mettent sous la forme $\omega_{ik} = \nu_2 \alpha_{ik}$ avec, dans chaque cas, $\alpha \in]0, 1]$.

Définissons $n_1(i)$, le nombre d'événements correspondants à la fréquence ν_1 et $n_2(i)$, le nombre d'événements correspondants à la fréquence ν_2 . L'algorithme que nous proposons s'écrit en utilisant le diagramme suivant :



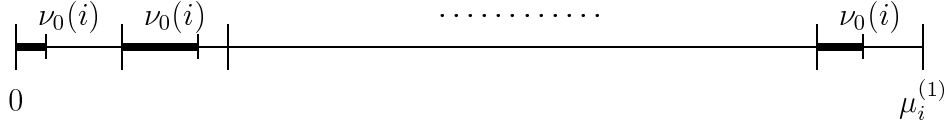
1. L'incrément de temps est une variable aléatoire distribué suivant $\mu_i \exp(-\mu_i \Delta t)$ avec $\mu_i = n_1(i)\nu_1 + n_2(i)\nu_2$.
2. Un nombre aléatoire $r_2 \in [0, \mu_i[$ permet de choisir une des deux cinétiques et un événement particulier à l'intérieur de la cinétique choisie.
3. Un dernier nombre aléatoire $r_3 \in]0, \nu_1]$ ou $]0, \nu_2]$, suivant la cinétique choisie, permet de décider si l'événement a lieu ($r_3 \leq \omega$) ou non.

1.3.9 Une méthode adaptative

Nous allons voir maintenant que la classe d'algorithmes proposée permet d'imaginer de nouveaux types d'algorithmes. Dans les algorithmes de Metropolis cinétiques introduits dans la section 1.3.6, un seul taux de transition est explicitement calculé par pas mais il y a une probabilité de rejet de la configuration d'essai correspondante. En revanche, dans

les algorithmes de temps de résidence, il n'y a pas de rejet mais tous les taux de transition sont explicitement nécessaires à chaque pas. Nous proposons ici un algorithme qui passe de manière continue d'une méthode de Metropolis quand les taux de rejet ne sont pas trop forts à une méthode de temps de résidence dans le cas contraire.

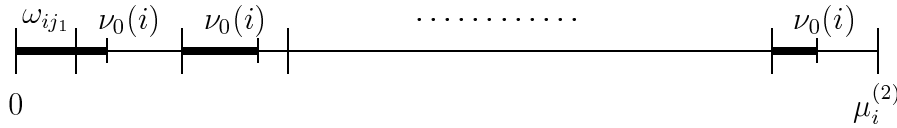
L'idée est de partir d'un algorithme de Metropolis cinétique mais de stocker les taux de transition déjà calculés au cas où la configuration d'essai rejetée serait à nouveau essayée. Supposons donc le système dans la configuration i et soit n_i , le nombre de configurations connectées à i . Le premier pas correspond à un algorithme de Metropolis cinétique avec $\mu_i^{(1)} = n_i \times \nu_0(i)$



où chaque segment contient deux intervalles (section 1.3.6). Plus précisément

1. Le temps est incrémenté d'une quantité aléatoire Δt de densité de probabilité donnée par (1.20) : $\mu_i^{(1)} \exp(-\mu_i^{(1)} \Delta t)$.
2. Une configuration d'essai $j_1 \neq i$ est choisie de manière uniforme parmi les n_i possibles.
3. Le système transite dans la configuration j_1 avec la probabilité $\omega_{ij_1}/\nu_0(i)$.

Si le système transite effectivement, nous recommençons l'opération avec $i = j_1$. Sinon, le prochain pas est effectué avec $\mu_i^{(2)} = \omega_{ij_1} + (n_i - 1) \times \nu_0(i)$:

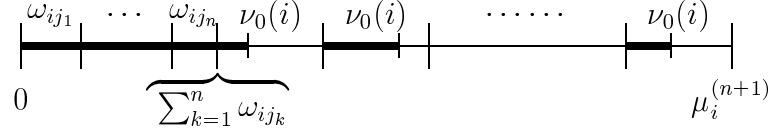


1. Le temps est incrémenté de Δt distribué suivant $\mu_i^{(2)} \exp(-\mu_i^{(2)} \Delta t)$.
2. Si la configuration j_1 est choisie une nouvelle fois (probabilité $\omega_{ij_1}/\mu_i^{(2)}$), le système transite en j_1 . Sinon une autre configuration j_2 est choisie de manière uniforme parmi les $(n_i - 1)$ autres.
3. Le système transite dans la configuration j_2 avec la probabilité $\omega_{ij_2}/\nu_0(i)$.

Plus généralement, le pas numéro $n + 1$ ($n \in [0, n_i]$) correspond à

$$\mu_i^{(n+1)} = \sum_{k=1}^n \omega_{ij_k} + (n_i - n) \times \nu_0(i) \quad (1.33)$$

où j_1, \dots, j_n sont les n configurations différentes qui ont été successivement essayées et rejetées. Ceci se schématise par



Précisément, l'algorithme au pas $n + 1$ s'écrit

1. Le temps est incrémenté de Δt distribué suivant $\mu_i^{(n+1)} \exp(-\mu_i^{(n+1)} \Delta t)$.
2. Le système transite dans une configuration déjà essayée dans un des cycles précédents avec la probabilité $\sum_{k=1}^n \omega_{ij_k} / \mu_i^{(n+1)}$. Dans ce cas, la recherche de la configuration choisie se fait de manière similaire à la recherche dans l'algorithme de temps de résidence [Maksym 1988, Blue et al 1995]. Sinon, un segment correspondant à une nouvelle configuration j_{n+1} est choisi de manière uniforme parmi les $(n_i - n)$.
3. Le système transite dans la configuration j_{n+1} avec la probabilité $\omega_{ij_{n+1}} / \nu_0(i)$.

Dans cet algorithme, une seule valeur de ω_{ij} est explicitement calculée par cycle. Mais, nous avons la garantie que le système transite dans une nouvelle configuration en moins de n_i pas. À chaque fois que le système transite, ce processus est recommencé avec la nouvelle configuration.

1.3.10 Exemple d'application

Nous avons testé différents algorithmes sur un problème physique concernant l'évolution d'un alliage binaire AB sur réseau. Les interactions sont décrites par un Hamiltonien d'Ising

$$\mathcal{H}(\{S_\alpha\}) = - \sum_{\langle \alpha, \beta \rangle} J S_\alpha S_\beta \quad (1.34)$$

avec $S_\alpha = \pm 1$ suivant que le site α est occupé par un atome A ou B et avec $J > 0$ ce qui correspond à de la démixtion. Dans la configuration initiale, tous les atomes de même type sont ensemble. Nous avons choisi une dynamique d'échange entre paires premières voisines avec les taux de transition

$$\omega_{ij} = \nu_0 \exp(-\beta \max(0, E_j - E_i)). \quad (1.35)$$

Nous pouvons alors utiliser plusieurs algorithmes pour étudier ce problème dynamique. Tout d’abord, l’algorithme de temps de résidence défini dans la section 1.3.3. Ensuite, nous pouvons utiliser un algorithme de type Metropolis à nombre de configurations d’essai non constant (voir la section 1.3.6) en comptant pour chaque configuration i , le nombre n_i de paires $A - B$ qu’elle possède en premiers voisins. Nous pouvons également essayer d’échanger même les paires $A - A$ et $B - B$ et ainsi rajouter des configurations d’essais fictives pour obtenir un algorithme de type Metropolis à nombre de configurations d’essai constant (voir également la section 1.3.6). Finalement, nous pouvons utiliser la méthode adaptative décrite dans la section 1.3.9.

Nous avons donc codé ces quatre algorithmes et nous avons lancé, pour chacun d’eux, cinq réalisations différentes correspondant à cinq séries différentes de nombres aléatoires. Les observables moyennées sont alors exactement sur la même courbe pour les quatre algorithmes, ce qui indique que nous n’avons pas fait d’erreur de programmation. La figure 1.1 représente le temps physique simulé par chacun des algorithmes pour un temps de calcul (temps CPU) de 10 secondes à chaque température. L’algorithme de temps de résidence est très efficace à basse température mais son efficacité chute rapidement lorsque la température augmente. L’algorithme de type Metropolis qui prend en compte le nombre de paires $A - B$ est plus efficace que l’autre algorithme de Metropolis car à basse température, il y a principalement des amas de A et de B , et donc peu de paires $A - B$ premières voisines. La méthode adaptative suit les performances du meilleur algorithme à chaque température. Près du croisement entre les méthodes, celle du temps de résidence semble être légèrement meilleure mais l’avantage avec la méthode adaptative est qu’il n’y a pas besoin de savoir où est ce croisement.

1.3.11 Démonstration

Nous allons maintenant montrer que la classe d’algorithmes satisfait *exactement* l’équation maîtresse (1.16) *indépendamment* du jeu de valeur $\{\mu_i\}$. Pour ceci, définissons i_0 , la configuration initiale et calculons la probabilité $Q_i^{MC}(t)$ pour que le système soit dans la configuration i au temps t lorsque l’on utilise la classe d’algorithmes proposée. Cette

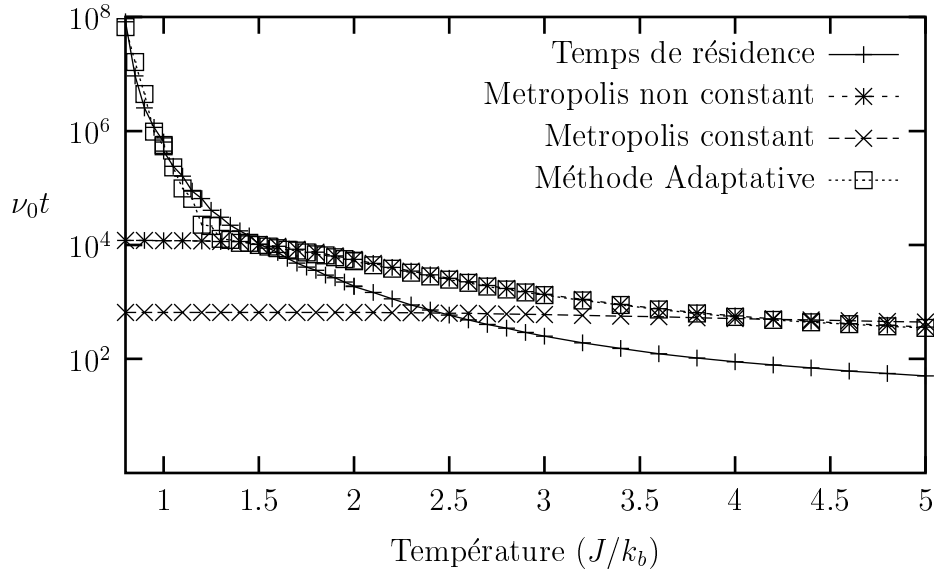


Figure 1.1 – Temps physique simulé pour le même temps de calcul pour les différents algorithmes. Chaque valeur est une moyenne sur cinq réalisations.

probabilité s'écrit

$$\begin{aligned}
 Q_i^{MC}(t) &= \delta_{i_0 i} \Pr[t_{i_0} > t] + p_{i_0 i} \Pr[(t_{i_0} \leq t) \& (t_{i_0} + t_i > t)] \\
 &+ \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i_1, \dots, i_n} p_{i_0 i_1} \cdots p_{i_n i} \Pr[(t_{i_0} + \dots + t_{i_n} \leq t) \& (t_{i_0} + \dots + t_{i_n} + t_i > t)] \quad (1.36)
 \end{aligned}$$

$\Pr[t_{i_0} > t]$ est la probabilité que le système ait passé un temps $t_{i_0} > t$ dans la configuration initiale. $\delta_{i_0 i}$ est le symbole de Kronecker et les quantités p_{ij} sont définies par les relations (1.21) et (1.22). Les probabilités dans (1.36) peuvent se séparer en deux parties, ce qui donne :

$$\begin{aligned}
 Q_i^{MC}(t) &= \delta_{i_0 i} (1 - \Pr[t_{i_0} \leq t]) + p_{i_0 i} (\Pr[t_{i_0} \leq t] - \Pr[t_{i_0} + t_i \leq t]) \\
 &+ \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i_1, \dots, i_n} p_{i_0 i_1} \cdots p_{i_n i} (\Pr[t_{i_0} + \dots + t_{i_n} \leq t] - \Pr[t_{i_0} + \dots + t_{i_n} + t_i \leq t]) \quad (1.37)
 \end{aligned}$$

Rappelons que les temps t_i sont distribués suivant (1.20). Le dernier terme de (1.37) s'écrit

$$\begin{aligned}
 \Pr[t_{i_0} + \dots + t_{i_n} + t_i \leq t] &= \int \cdots \int_{t_{i_0} + \dots + t_{i_n} + t_i \leq t} dt_{i_0} \cdots dt_{i_n} dt_i \rho_{i_0}(t_{i_0}) \cdots \rho_{i_n}(t_{i_n}) \rho_i(t_i) \\
 &= \int_0^t dt_{i_0} \rho_{i_0}(t_{i_0}) \int_0^{t-t_{i_0}} dt_{i_1} \rho_{i_1}(t_{i_1}) \cdots \int_0^{t-(t_{i_0} + \dots + t_{i_{n-1}})} dt_{i_n} \rho_{i_n}(t_{i_n}) \int_0^{t-(t_{i_0} + \dots + t_{i_n})} dt_i \rho_i(t_i) \quad (1.38)
 \end{aligned}$$

En dérivant l'expression (1.38) par rapport au temps et après quelques manipulations, nous obtenons donc le résultat suivant

$$\frac{d}{dt} \Pr[t_{i_0} + \dots + t_{i_n} + t_i \leq t] = \mu_i (\Pr[t_{i_0} + \dots + t_{i_n} \leq t] - \Pr[t_{i_0} + \dots + t_{i_n} + t_i \leq t]) \quad (1.39)$$

et des résultats similaires pour les autres membres de (1.37). La dérivée de $Q_i^{MC}(t)$ s'écrit donc

$$\begin{aligned} \frac{dQ_i^{MC}}{dt} = & -\delta_{i_0 i} \mu_{i_0} (1 - \Pr[t_{i_0} \leq t]) + p_{i_0 i} \left(\mu_{i_0} (1 - \Pr[t_{i_0} \leq t]) - \mu_i (\Pr[t_{i_0} \leq t] - \Pr[t_{i_0} + t_i \leq t]) \right) \\ & + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_n} p_{i_0 i_1} \dots p_{i_n i} \left(\mu_{i_n} (\Pr[t_{i_0} + \dots + t_{i_{n-1}} \leq t] - \Pr[t_{i_0} + \dots + t_{i_n} \leq t]) \right. \\ & \left. - \mu_i (\Pr[t_{i_0} + \dots + t_{i_n} \leq t] - \Pr[t_{i_0} + \dots + t_{i_n} + t_i \leq t]) \right). \end{aligned} \quad (1.40)$$

En réutilisant la relation (1.37) et en remplaçant la variable muette i_n par j , nous obtenons

$$\frac{dQ_i^{MC}}{dt} = -\mu_i Q_i^{MC}(t) + \sum_j p_{ji} \mu_j Q_j^{MC}(t). \quad (1.41)$$

En tenant compte des relations (1.21) et (1.22), ce résultat devient indépendant des grandeurs $\{\mu_i\}$

$$\frac{dQ_i^{MC}}{dt} = -\omega_i Q_i^{MC}(t) + \sum_{j \neq i} \omega_{ji} Q_j^{MC}(t). \quad (1.42)$$

Ceci est l'équation maîtresse (1.16). La classe d'algorithmes définie résout donc bien le problème cinétique posé.

1.4 Conclusion

Ce chapitre traite des aspects théoriques et algorithmiques de la méthode numérique de Monte Carlo.

Dans le cadre des calculs de grandeurs statiques (thermodynamiques), nous rappelons les notions d'échantillonnage (direct et préférentiel) et de chaîne de Markov qui sont utilisées pour installer les bases de la méthode. Nous rappelons également les critères habituellement pris pour établir la convergence de la méthode : bilan détaillé, ergodicité plus un troisième critère concernant, par exemple, l'apériodicité de la chaîne. Ces critères permettent de montrer que la fréquence d'apparition d'une configuration particulière dans une chaîne converge *en moyenne* vers une valeur indépendante de la configuration initiale de la chaîne. Ceci permet de calculer par échantillonnage les grandeurs thermodynamiques associées à un système physique.

Nous définissons ensuite un problème cinétique en introduisant des taux de transition ainsi qu'une configuration initiale d'un système fini discret. L'évolution du système est alors complètement caractérisée par une équation maîtresse. Nous introduisons une classe d'algorithmes qui convergent tous vers la solution exacte du problème. Cette classe contient, comme cas limite, l'algorithme de Bortz, Kalos et Lebowitz [Bortz *et al* 1975] (encore appelé algorithme de temps de résidence). Elle permet également d'interpréter les algorithmes statiques (dits de Metropolis) en terme de cinétique, de pouvoir analyser l'évolution d'un système dont les événements cinétiques ont plusieurs échelles de temps distinctes et d'introduire une méthode qui s'adapte en fonction de la difficulté du problème posé, plus précisément en fonction du taux de rejet dans un algorithme de type Metropolis.

Les notations introduites dans ce chapitre sont très générales et permettent, formellement, de pouvoir envisager un grand nombre de problèmes physiques différents. Nous l'appliquons, dans la suite de cette thèse, à des problèmes spécifiques aux surfaces et aux interfaces.

Chapitre 2

Relaxation thermique de sillons creusés artificiellement sur une surface

2.1 Introduction

La relaxation thermique de sillons creusés artificiellement sur la surface d'un cristal est un problème classique, expérimental et théorique, de physique des surfaces. Il concerne le retour à l'équilibre d'une surface perturbée. C'est donc un problème intéressant du point de vue fondamental, mais également d'un point de vue technologique car la mesure des temps de relaxation de la surface permet d'avoir accès aux coefficients de diffusion en surface.

L'évolution de la surface perturbée dépend fortement de la température. En particulier, les comportements sont très différents suivant que la température est supérieure ou inférieure à la température de *transition rugueuse* de la surface considérée (pour des renseignements concernant la transition rugueuse, voir les articles de revues consacrés à ce sujet [[Lapujoulade et Salanon 1991](#), [van Beijeren et Nolden 1987](#)]).

Si la température est supérieure à la température de transition rugueuse (on parlera alors de surfaces *non singulières*), Mullins [[Mullins 1957](#), [Mullins 1959](#)] prédit que, partant d'un profil sinusoïdal, la forme reste sinusoïdale pendant la relaxation et l'amplitude décroît exponentiellement avec le temps. Le temps de relaxation dépend du mode de transport de la matière. Dans le cas de l'évaporation–condensation (haute tempéra-

ture), le temps de relaxation est proportionnel à λ^2 où λ est la longueur d'onde du profil considéré. Dans le cas d'un processus de diffusion (température plus basse), le temps de relaxation est proportionnel à λ^4 .

Les prévisions de Mullins ont été vérifiées par Bonzel et ses collaborateurs tout d'abord sur des surfaces de nickel (110) [Yamashita *et al* 1981] puis sur des surfaces d'or (110) [Bonzel *et al* 1992, Breuer et Bonzel 1992]. La figure 2.1 représente une image, obtenue en microscopie par interférences optiques, de chacune de ces surfaces. Le travail expérimental associé à la théorie de Mullins permet de mesurer les coefficients de diffusion en surface car ces coefficients interviennent directement dans l'expression des temps de relaxation [Mullins 1957, Mullins 1959].

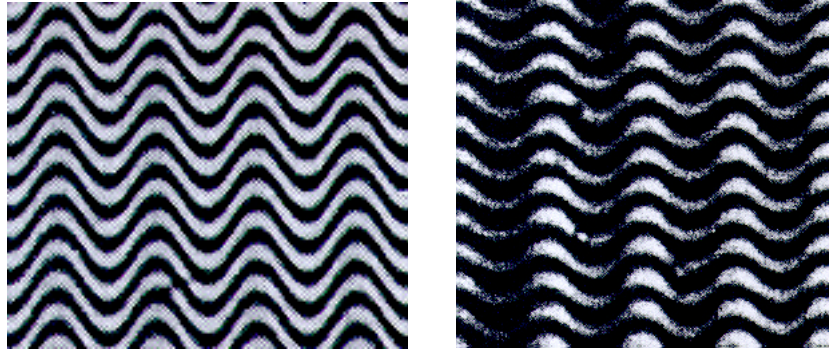


Figure 2.1 – Figure de gauche : surface de nickel (110) (d'après [Yamashita *et al* 1981]), la longueur d'onde est $\lambda = 12\mu\text{m}$ et l'amplitude $h = 0.21\mu\text{m}$. Figure de droite : surface d'or (110) (d'après [Breuer et Bonzel 1992]), $\lambda = 7\mu\text{m}$ et $h = 0.10\mu\text{m}$. Reproductions avec l'aimable autorisation de Hans P. Bonzel.

Ces mêmes études, sur des surfaces de nickel (100) et (111) [Yamashita *et al* 1981] et sur des surfaces d'or (100) et (111) [Bonzel *et al* 1992, Breuer et Bonzel 1992] montrent un comportement différent. En effet, un état transitoire dans lequel se forment des facettes aux extrema du profil apparaît pendant la relaxation (voir figure 2.2).

Ce changement de comportement est associé au fait que pour ces surfaces, la température est inférieure à la température de transition rugueuse (on parle alors de surfaces *singulières*).

De nombreux auteurs ont tenté d'expliquer ce comportement théoriquement et d'analyser quantitativement l'évolution du profil. En particulier, Lançon et Villain prédisent la

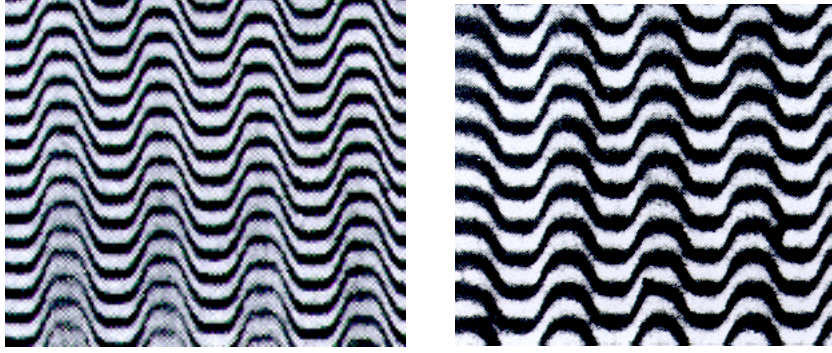


Figure 2.2 – Figure de gauche : surface de nickel (100) (d’après [Yamashita et al 1981]), $\lambda = 12\mu m$ et $h = 0.27\mu m$. Figure de droite : surface d’or (111) (d’après [Breuer et Bonzel 1992]), $\lambda = 7\mu m$ et $h = 0.125\mu m$. Reproductions avec l’aimable autorisation de Hans P. Bonzel.

formation de facettes pendant la relaxation du profil en partant du fait, qu’en pratique, la surface ne peut pas être coupée exactement dans une direction qui permet de former des marches parallèles (comme c’est le cas dans la figure 2.4) mais est sûrement coupée légèrement de travers (figure 2.3) [Villain et Lançon 1989, Lançon et Villain 1990a, Lançon et Villain 1990b].

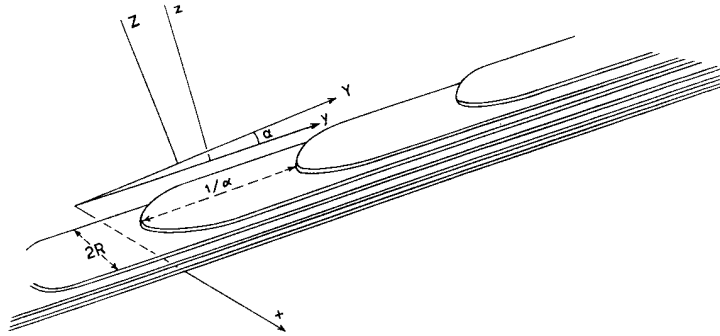


Figure 2.3 – Alternance de marches et de terrasses pour une surface singulière dans le cas où la surface est légèrement coupée de travers. Reproduction avec l’aimable autorisation de Jacques Villain [Villain et Pimpinelli 1995].

Le cas où la surface est coupée de telle manière qu’elle exhibe des marches parfaitement parallèles entre elles (figure 2.4) a également été analysé. Il existe, dans ce cas, une controverse entre les différents auteurs. Les analyses de Rettori–Villain [Rettori et Villain 1988] et de Ozdemir–Zangwill [Ozdemir et Zangwill 1990] prédisent que le profil doit être plus

pointu qu'une sinusoïde. En revanche, des études de Bonzel et de ses collaborateurs [Bonzel *et al* 1984a, Bonzel *et al* 1984b] ainsi que celle de Spohn [Spohn 1993] conduisent à l'apparition de facettes. Essentiellement, ces études diffèrent par la relation entre le potentiel chimique local et le profil de la surface, bien que l'expression de l'énergie libre de surface soit la même.

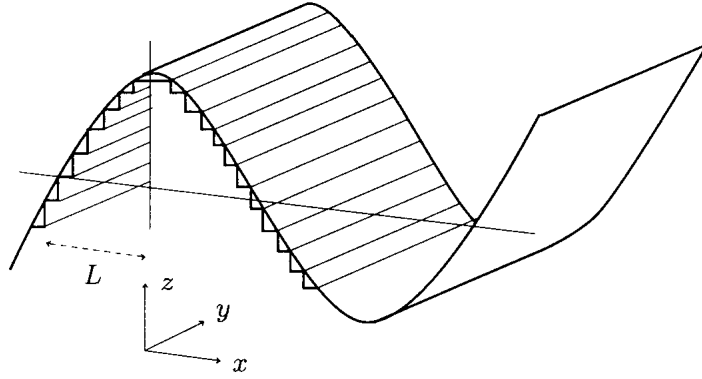


Figure 2.4 – Surface singulière constituée d'une alternance de terrasses séparées par des marches parallèles. Reproduction avec l'aimable autorisation de Jacques Villain [Villain et Pimpinelli 1995].

Quant aux simulations numériques, elles sont plutôt en accord avec les partisans des facettes. En effet, dans des études récentes [Jiang et Ebner 1996, Erlebacher et Aziz 1997], des facettes apparaissent au cours de la relaxation et ceci dans le cas où la surface est parfaitement coupée (ce qui est possible en simulation numérique!).

Nous analysons dans ce chapitre le problème de la compatibilité, en terme de taille d'échantillons, de ces simulations numériques avec les théories analytiques précédemment citées. Cette étude a donné lieu à une publication [Adam *et al* 1997].

2.2 Deux conditions sur la taille des échantillons.

Quand la température est inférieure à la température de transition rugueuse, la surface peut être décrite comme une succession de terrasses séparées par des marches le plus souvent mono-atomiques. La figure 2.5 représente des marches de longueur M (dans la direction y des sillons de la figure 2.4). Ces marches sont séparées par une distance moyenne ℓ .

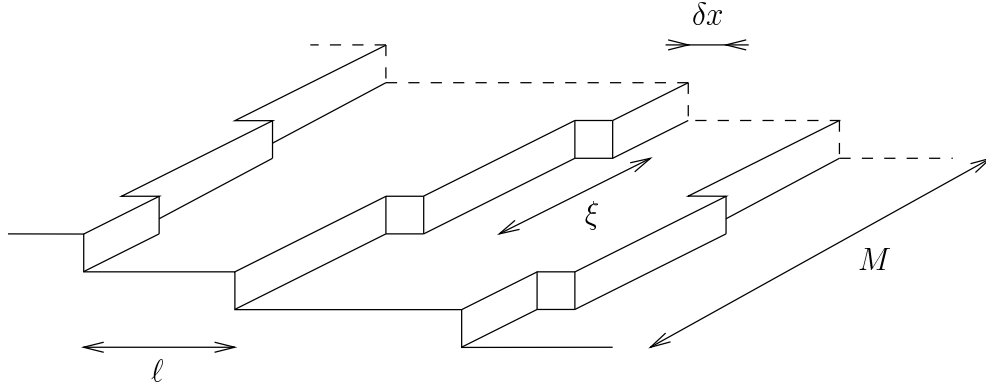


Figure 2.5 – Marches de longueur M séparées par une distance ℓ . La distance typique entre crans est ξ et chaque marche peut fluctuer sur une largeur δx .

2.2.1 Répulsion de contact

Chaque marche de la figure 2.5 peut fluctuer. En revanche, deux marches adjacentes ne peuvent pas se croiser. Ceci conduit alors à une *répulsion de contact* entre marches qui exprime le fait que lorsque deux marches se rencontrent, elles ne peuvent ensuite que se séparer, perdant ainsi des degrés de liberté. C'est pour cette raison que cette interaction de contact est souvent appelée *répulsion entropique* [Villain et Pimpinelli 1995].

Cette répulsion entropique est la seule interaction prise en compte dans les analyses théoriques [Rettori et Villain 1988, Ozdemir et Zangwill 1990, Bonzel *et al* 1984a, Bonzel *et al* 1984b, Spohn 1993]. Plus précisément, elle est introduite en écrivant une énergie libre effective de répulsion entropique, pour deux marches séparées par une dis-

tance ℓ , de la forme

$$F = \frac{g}{\ell^2}. \quad (2.1)$$

Le coefficient g est positif (répulsion) et peut être calculé exactement en faisant l'analogie entre un ensemble de marches et la trajectoire d'un ensemble de fermions évoluant dans un système bidimensionnel [de Gennes 1968, Haldane et Villain 1981].

Pour que la relation (2.1) soit valide, il faut que la distance ℓ entre marches soit grande. De plus, comme il est déjà remarqué dans [Ramana Murty et Cooper 1996], il faut également que la longueur M soit assez grande pour que les marches puissent avoir la place de fluctuer. Plus précisément, on peut montrer, par exemple en considérant une marche unique fluctuant entre deux marches droites séparées par une distance 2ℓ [Fisher et Fisher 1982], que la relation (2.1) s'applique si

$$M \gg \xi \left(\frac{\ell}{a} \right)^2 \Rightarrow \xi \ll M \left(\frac{4h}{\lambda} \right)^2 \quad (2.2)$$

a étant la distance inter-atomique et ξ la distance moyenne entre crans sur une marche (représentée sur la figure 2.5). Dans la deuxième expression, on a remplacé ℓ par sa valeur moyenne $a\lambda/4h$ sur un profil d'amplitude h et de longueur d'onde λ .

La relation (2.2) donne donc une première condition à remplir par les échantillons utilisés en simulation numérique pour que ceux-ci se situent dans un domaine où les analyses théoriques sont applicables. Nous allons construire une seconde inégalité sur ξ en invoquant la température.

2.2.2 Condition sur la température

Pour pouvoir décrire la surface en termes de marches et de terrasses, il faut que la température soit bien inférieure à la température de transition rugueuse T_R de la surface considérée.

Pour obtenir un ordre de grandeur de T_R , introduisons W , l'énergie d'un cran sur une marche et écrivons l'énergie libre par site d'une marche isolée

$$W - \frac{1}{\beta} \ln[1 + 2 \exp(-\beta W)]. \quad (2.3)$$

Cette énergie libre s'annule à T_R , ce qui donne

$$\exp(+\beta_R W) = 2 \quad (2.4)$$

Or W peut être relié à ξ en invoquant un traitement statistique d'une marche isolée. En effet, la probabilité par site d'avoir un cran est donnée, à basse température, par

$$p = \frac{2 \exp(-\beta W)}{1 + 2 \exp(-\beta W)}, \quad (2.5)$$

Le nombre moyen de crans sur une distance y/a est alors $(y/a)p$ qui doit être de l'ordre de 1 pour $y = \xi$, ce qui donne

$$\frac{\xi}{a} \approx 1 + \frac{\exp(+\beta W)}{2} \quad (2.6)$$

Notons qu'il est également possible d'écrire la déviation d'une marche de taille M par rapport à sa position moyenne (figure 2.5) comme

$$\langle \delta x^2 \rangle = M a p \approx \frac{M a^2}{\xi} \quad (2.7)$$

Pour être en accord avec les théories analytiques, il est préférable d'être bien en dessous de T_R pour que la surface ne présente pas d'îlots sur les terrasses qui sont ignorés dans les traitements analytiques. La condition $T < T_R/2$ semble raisonnable. Ceci implique en prenant en compte (2.4) et (2.6)

$$\frac{\xi}{a} > 3 \quad (2.8)$$

d'où une deuxième condition à satisfaire par la distance moyenne entre crans.

2.2.3 Compatibilité théories—simulations

Les deux conditions (2.2) et (2.8) doivent donc être satisfaites simultanément pour que les simulations numériques soient compatibles avec les traitements analytiques. Or les tailles d'échantillons utilisées dans les simulations ne sont pas clairement dans ce cas. Par exemple, Jiang et Ebner [Jiang et Ebner 1996] utilisent des échantillons avec $\lambda/a = 40$ et $M/a = 32$. Initialement $h/a = 5$, (2.2) donne alors la condition $\xi/a < 8$ qui est compatible avec (2.8) mais dès que l'amplitude baisse, l'équation (2.8) n'est plus vérifiée. De plus,

la distance moyenne entre marches $\ell = \lambda a/4h$ est si faible que (2.1) ne devrait pas être applicable. Erlebacher et Aziz [Erlebacher et Aziz 1997] utilisent des échantillons un peu plus larges $M/a = 256$, une longueur d'onde $\lambda \leq 64$ et une hauteur initiale $h/a = 4$. Ainsi (2.2) implique $\xi/a < 16$ à $t = 0$, et pour $h/a = 2$, aux temps plus longs, $\xi/a < 4$, qui devient incompatible avec (2.8).

Ceci signifie que les simulations sont faites avec des échantillons trop courts dans la direction des sillons. Les marches n'ont alors pas assez de place pour fluctuer et l'analyse en terme de répulsion de contact n'est pas applicable. Or, ces simulations produisent des facettes pendant la relaxation. Nous sommes donc amenés à étudier cet effet de taille en envisageant un système très court pour voir si ces facettes persistent. De plus, la diminution de la taille dans une direction doit nous permettre de considérer des systèmes plus larges qu'auparavant dans les deux autres directions.

2.2.4 Modèle unidimensionnel

Envisageons donc un échantillon court dans la direction des sillons et satisfaisant la condition suivante opposée à (2.2)

$$M \ll \xi \left(\frac{\lambda}{4h} \right)^2 \quad (2.9)$$

La déviation d'une marche de taille M par rapport à sa position moyenne est donnée par (2.7). En considérant (2.9), cette déviation est donc beaucoup plus petite que la distance entre marches. Nous sommes donc amenés à remplacer le modèle par un modèle limite unidimensionnel dans lequel chaque marche a une position bien définie à tout instant.

Notons que ce modèle diffère du modèle solid-on-solid unidimensionnel considéré par Searson et ses collaborateurs [Searson et al 1995]. En effet, dans notre modèle, nous considérons des marches qui peuvent évoluer en échangeant des atomes entre elles ou avec la vapeur, mais la position de ces marches est définie de manière unique, c'est à dire que les atomes qui la composent ne sont pas explicitement considérés ni d'ailleurs les atomes des terrasses. Cette simplification permet de considérer des systèmes «grands» à la fois en longueur d'onde et en amplitude.

Dans le problème de la relaxation thermique, deux types de cinétique sont intéressantes :

- La cinétique de diffusion. Nous considérerons ici que la température est assez basse pour que ce soient les marches qui émettent les adatoms et que ces adatoms diffusent rapidement sur les terrasses jusqu'à venir se coller, soit sur une marche adjacente, soit sur la marche de départ.
- L'évaporation-condensation, dans laquelle les atomes sont échangés entre la surface et la vapeur, le nombre total d'évaporation étant en moyenne le même que celui de condensation. Nous reviendrons sur cette cinétique dans la section 2.4.

2.3 Cinétique de diffusion

2.3.1 Taux de transitions

Le modèle unidimensionnel avec une dynamique de diffusion est caractérisé par un état initial (que nous expliciterons dans la section 2.3.3 concernant les simulations) et par les probabilités par unité de temps $\alpha^+(\ell)$ et $\alpha^-(\ell)$ pour deux marches à une distance ℓ d'échanger un atome dans une direction ou dans l'autre (figure 2.6).

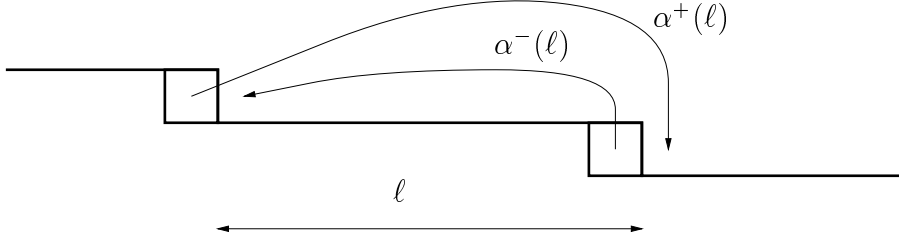


Figure 2.6 – Mécanisme de diffusion entre deux marches adjacentes.

Si l'on considère la configuration obtenue à partir de la configuration de la figure 2.6 en faisant, par exemple, le mouvement correspondant à $\alpha^+(\ell)$, la distance séparant les deux marches a augmenté de deux distances inter-atomiques. Le mouvement de retour à la configuration initiale aura donc une probabilité par unité de temps $\alpha^-(\ell + 2a)$. En l'absence d'interaction entre les marches, les deux configurations ont la même énergie, et le bilan détaillé entre ces deux configurations s'écrit

$$\alpha^+(\ell) = \alpha^-(\ell + 2a) \quad (2.10)$$

Nous aurions pu nous attendre à la relation $\alpha^-(\ell) = \alpha^+(\ell)$ mais ce n'est pas le cas et, comme nous le verrons dans la section 2.3.2, la forme (2.10) est cruciale du moins pour le modèle unidimensionnel.

Il est possible de calculer exactement les expressions de $\alpha^+(\ell)$ et $\alpha^-(\ell)$. Le calcul est effectué dans la section 2.3.5. Sous diverses conditions concernant la diffusion d'un atome sur la terrasse, nous obtenons

$$\alpha^+(\ell) = \alpha_0 \frac{a}{\ell + a + \ell_s} \quad (2.11)$$

$$\alpha^-(\ell) = \alpha_0 \frac{a}{\ell - a + \ell_s} \quad (2.12)$$

où α_0 est une constante et ℓ_s , une longueur qui dépend des taux de transition de diffusion et d'attachement sur les marches. Dans les simulations, nous supposons

$$\ell_s = 0 \quad (2.13)$$

Avant de donner les résultats des simulations, nous allons montrer à quel point la relation (2.10) est importante.

2.3.2 Une interaction attractive cinétique entre marches

Prenant un ensemble de deux marches séparées par une distance ℓ (figure 2.6), la probabilité par unité de temps $\alpha^+(\ell)$ d'allonger la distance ℓ de $2a$ est, d'après 2.10 plus petite que $\alpha^-(\ell)$, celle de raccourcir cette distance. Ceci implique une attraction entre les marches ... alors que la relation (2.10) provient du fait qu'il n'y a pas d'interaction entre les marches ! De plus, cette attraction se fait d'autant plus ressentir que la distance ℓ est petite, c'est à dire aux endroits où la pente du profil est grande. Cette étonnante propriété est responsable de l'effet qui sera visible dans les simulations (section 2.3.3). Les marches aux endroits de pente maximum s'attirent et pour compenser cette attraction, le haut et le bas du profil sont obligés de s'aplatir.

Cette attraction est typique d'un système unidimensionnel. Mais, il est possible de concevoir qu'elle existe encore pour les systèmes bidimensionnels courts (M petits), notamment ceux utilisés dans les simulations. En effet, considérons toujours l'ensemble des deux marches utilisé auparavant. Si nous prenons en compte le fait qu'elles ont maintenant une largeur M , alors, lorsque l'on échange un atome entre ces deux marches, la distance moyenne ℓ croît ou décroît de $2a/M$. Définissant $\alpha_M^+(\ell)$ et $\alpha_M^-(\ell)$ les probabilités par unité de temps analogues à celles utilisées dans le modèle unidimensionnel, la relation similaire à (2.10) s'écrit

$$\alpha_M^+(\ell) = \alpha_M^-\left(\ell + 2a\frac{a}{M}\right) \quad (2.14)$$

De plus, pour écrire des expressions analogues à (2.11) et (2.12), nous allons faire les hypothèses suivantes : i) a est remplacé par a/M pour satisfaire (2.14), ii) Le facteur α_0

est remplacé par $\alpha_1 M/a$ où α_1 est la probabilité d'émission par unité de temps et par site, iii) La relation (2.13) est vérifiée. Nous avons alors

$$\alpha_M^+(\ell) = \alpha_1 \frac{M}{\ell + a^2/M} \quad (2.15)$$

$$\alpha_M^-(\ell) = \alpha_1 \frac{M}{\ell - a^2/M} \quad (2.16)$$

Ces formules sont de simples généralisations de (2.11) et (2.12), mais leur validité n'est pas établie comme dans le cas unidimensionnel. Elles expriment le fait qu'un adatome échangé entre deux marches voisines a un chemin plus court à parcourir jusqu'à la marche opposée s'il diffuse sur la terrasse haute que sur la terrasse basse. La différence est exactement $2a$ sur la surface unidimensionnelle, mais elle décroît quand M augmente.

Le comportement réel est sûrement décrit par des relations plus complexes que (2.15) et (2.16). En particulier, la correction a^2/M dans le dénominateur peut être considérée comme une moyenne sur la marche, c'est-à-dire comme si chaque adatome qui diffuse « voyait » la largeur totale des marches. Ce serait le cas si la diffusion le long des marches était infiniment rapide, mais en réalité la moyenne devrait sûrement être faite sur une zone locale et l'attraction devrait persister pour M grand.

2.3.3 Simulations

Pour se rendre compte de l'effet de l'attraction cinétique entre marches décrit dans la section 2.3.2, nous avons utilisé des simulations Monte Carlo sur un cas concret en utilisant les taux de transition (2.11) et (2.12). À $t = 0$, le profil est une sinusoïde que nous discrétisons de manière à former des marches et des terrasses.

$$f(x) = h_0 \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \quad (2.17)$$

$$h(i, 0) = \text{Nint}\left(f\left(i + \frac{1}{2}\right)\right) \quad i \in [0, \lambda - 1] \quad (2.18)$$

La fonction Nint arrondit un nombre réel à l'entier le plus proche. Nous imposons des conditions aux limites périodiques. Le détachement des particules peut se faire aux coins du profil tendant vers le haut comme indiqué sur la figure 2.7.

Nous faisons la distinction entre les coins et les marches car des macro marches, comme la double marche représentée sur la figure 2.7, peuvent se former pendant la simulation.

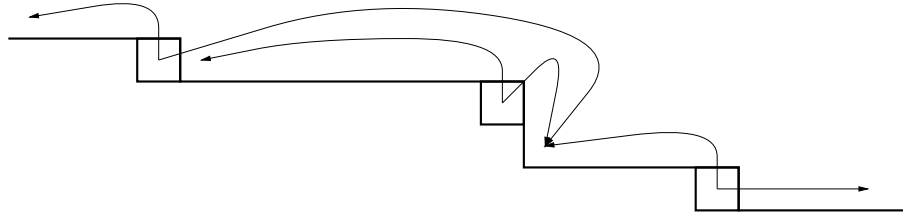


Figure 2.7 – Mécanisme de diffusion : tous les événements sont indépendants et leur probabilité par unité de temps dépend de la distance que l'adotome a à parcourir sur la terrasse.

L'algorithme Monte Carlo utilisé est l'algorithme de temps de résidence suivant (voir le chapitre 1 pour des précisions sur les algorithmes de Monte Carlo) :

1. Détermination des sites possibles de diffusion (coins pointant vers le haut). Calcul des longueurs de diffusion à gauche et à droite ℓ_i^ε pour chacun de ces sites (ε représente la direction). Calcul de chaque probabilité par unité de temps (données par (2.11) and (2.12)) et du taux de transition par unité de temps total $\alpha = \sum_{i,\varepsilon} \alpha(\ell_i^\varepsilon)$.
2. Le temps est incrémenté de τ , variable aléatoire de distribution de probabilité $\rho(\tau) = \alpha \exp(-\alpha\tau)$.
3. L'événement qui se passe effectivement est choisi avec les probabilité $\alpha(\ell_i^\varepsilon)/\alpha$. Cet événement change le profil pour une nouvelle itération.

Nous avons simulé l'évolution de systèmes de longueurs d'onde variant entre $\lambda = 200$ et 600 pour étudier la dépendance d'échelle. L'amplitude initiale varie entre $h_0 = 10$ et 20. Les résultats sont moyennés sur un nombre N de réalisations variant entre 50 et 200. L'altitude moyenne, donnée par

$$h(i, t) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N h_n(i, t), \quad (2.19)$$

est représentée sur la figure 2.10 (en page 47) pour différents temps. Nous observons clairement que les maxima et les minima sont aplatis comparativement aux sinusoïdes superposées.

Si nous représentons différents profils sans les moyenner, nous obtenons la figure 2.8 qui montre également la formation de plateaux au maximum et au minimum de chaque profil.

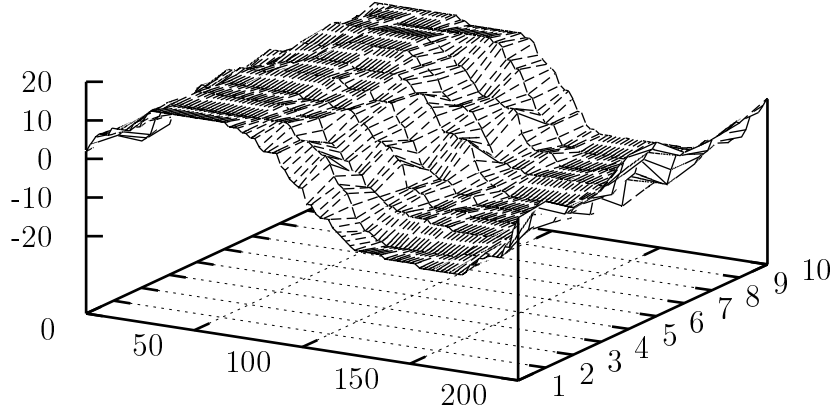


Figure 2.8 – Cinétique de diffusion. Profil de la surface pour 10 réalisations sans moyenne. Des facettes sont clairement visibles sur cette figure. Faire une moyenne sur les réalisations tend à lisser le profil et à arrondir les angles.

Nous pouvons également mesurer, dans les simulations, l'amplitude moyenne $h(t)$ du profil. Elle est définie comme la moyenne de l'amplitude $h_n(t)$ du profil correspondant à la réalisation n , *i.e.*

$$h_n(t) = \frac{1}{2} \left(\max_i(h_n(i, t)) - \min_i(h_n(i, t)) \right) \quad (2.20)$$

$$h(t) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N h_n(t) \quad (2.21)$$

La figure 2.11 (page 48) montre l'évolution de l'amplitude moyenne $h(t)$ en fonction de la grandeur t/λ^3 pour trois longueurs d'onde λ différentes et deux amplitudes initiales h_0 . La loi d'échelle observée est compatible avec la prédiction théorique développée dans la section 2.3.4. Nous observons que pour des grandeurs assez grandes de $\lambda a/4h_0$, la loi d'échelle est parfaite mais si l'on considère une amplitude trop large (ce qui implique une distance entre marches ℓ faible), la loi d'échelle en est affectée.

2.3.4 Dépendance avec la longueur d'onde.

Considérons un ensemble de deux marches adjacentes (figure 2.6). La probabilité $p(\ell, t)$ que la distance entre ces deux marches soit ℓ au temps t satisfait l'équation maîtresse

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial t} = & - [\alpha^+(\ell) + \alpha^-(\ell)] p(\ell, t) \\ & + \alpha^+(\ell - 2a)p(\ell - 2a, t) + \alpha^-(\ell + 2a)p(\ell + 2a, t). \end{aligned} \quad (2.22)$$

En utilisant la relation (2.10), l'équation (2.22) se réécrit

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \alpha^+(\ell) [p(\ell + 2a, t) - p(\ell, t)] + \alpha^-(\ell) [p(\ell - 2a, t) - p(\ell, t)] \quad (2.23)$$

Si on considère ℓ comme une variable continue et que l'on admet que $p(\ell, t)$ est deux fois dérivable par rapport à ℓ , on écrit à l'ordre 2 en a/ℓ

$$\frac{\partial p}{\partial t} = 2a [\alpha^+(\ell) - \alpha^-(\ell)] \frac{\partial p}{\partial \ell} + 2a^2 [\alpha^+(\ell) + \alpha^-(\ell)] \frac{\partial^2 p}{\partial \ell^2} \quad (2.24)$$

L'insertion de (2.11) et (2.12) dans (2.24) conduit à

$$\frac{\partial p}{\partial t} = 4\alpha_0 a^3 \left[-\frac{1}{\ell^2 - a^2} \frac{\partial p}{\partial \ell} + \frac{\ell}{\ell^2 - a^2} \frac{\partial^2 p}{\partial \ell^2} \right] \quad (2.25)$$

et, toujours à l'ordre 2 en a/ℓ , on a $\ell^2 - a^2 \sim \ell^2$ ce qui implique

$$\frac{\partial p}{\partial t} = 4\alpha_0 a^3 \frac{\partial}{\partial \ell} \left[\frac{1}{\ell} \frac{\partial p}{\partial \ell} \right] \quad (2.26)$$

Considérons maintenant un système contenant ν marches parallèles. La probabilité $p(\ell_1, \dots, \ell_\nu, t)$ que les distances entre les marches soient ℓ_1, \dots, ℓ_ν au temps t vérifie la relation suivante qui généralise (2.26) :

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\ell_1, \dots, \ell_\nu, t) = 4\alpha_0 a^3 \sum_{r=1}^{\nu} \frac{\partial}{\partial \ell_r} \left[\frac{1}{\ell_r} \frac{\partial}{\partial \ell_r} p(\ell_1, \dots, \ell_\nu, t) \right] \quad (2.27)$$

Si $p(\ell_1, \dots, \ell_\nu, t)$ est une solution de (2.27), une autre solution de cette équation est donnée par $k^\nu p(k\ell_1, \dots, k\ell_\nu, k^3 t)$ où k est un nombre positif. En d'autres termes, si l'on considère deux systèmes avec le même nombre de marches mais deux longueurs d'onde différentes λ et $\lambda_k = k\lambda$ tels que les positions des marches soient

$$x_{m,k} = kx_{m,k=1} \quad (2.28)$$

alors la probabilité pour que les distances entre les marches dans le premier système ($k = 1$) soient ℓ_1, \dots, ℓ_ν au temps t sera la même pour que les distances entre les marches dans le second système ($k = 1$) soient $k\ell_1, \dots, k\ell_\nu$ au temps k^3t . Ceci implique que si le temps de relaxation du premier système est τ , le temps de relaxation du second est $k^3\tau$. Ainsi, le temps de relaxation est proportionnel au *cube* de la longueur d'onde.

2.3.5 Expression exacte de $\alpha^+(\ell)$ et $\alpha^-(\ell)$

Considérons le système composé des deux marches de la figure 2.9. Nous allons calculer $\alpha^+(\ell)$, la probabilité par unité de temps pour que l'atome de gauche se détache de la marche de gauche et vienne se coller sur la marche de droite.

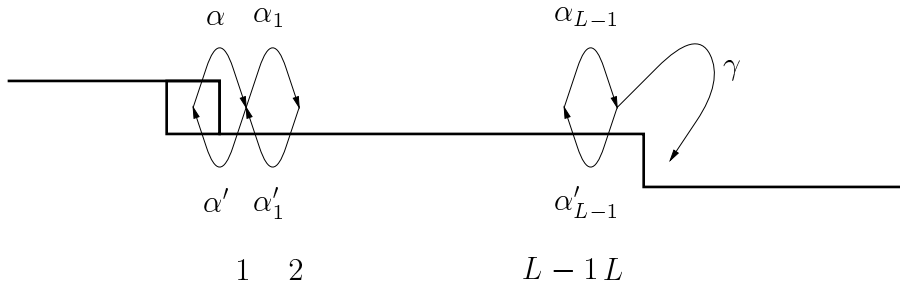


Figure 2.9 – Taux de transition site par site.

Imposons que chaque atome qui atteint effectivement la position $L + 1$ ($L = \ell/a$) soit immédiatement remplacé à la position 0. Nous définissons ainsi un état stationnaire. Soit $p_i(t)$ la probabilité pour que la position $i \in [1, L = \ell/a]$ soit occupée par un atome à l'instant t . Ces probabilités vérifient alors les équations maîtresses suivantes

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} p_1(t) &= \alpha - \alpha' p_1(t) - \alpha_1 p_1(t) + \alpha'_1 p_2(t) \\
 \frac{\partial}{\partial t} p_2(t) &= \alpha_1 p_1(t) - \alpha'_1 p_2(t) - \alpha_2 p_2(t) + \alpha'_2 p_3(t) \\
 &\vdots \\
 \frac{\partial}{\partial t} p_{L-1}(t) &= \alpha_{L-2} p_{L-2}(t) - \alpha'_{L-2} p_{L-1}(t) - \alpha_{L-1} p_{L-1}(t) + \alpha'_{L-1} p_L(t) \\
 \frac{\partial}{\partial t} p_L(t) &= \alpha_{L-1} p_{L-1}(t) - \alpha'_{L-1} p_L(t) - \gamma p_L(t)
 \end{aligned}$$

Le système étant dans un état stationnaire, toutes ces dérivées sont nulles. Donc

$$\begin{aligned}
 \alpha^+(\ell) &= \gamma p_L \\
 &= \alpha_{L-1} p_{L-1} - \alpha'_{L-1} p_L \\
 &= \alpha_{L-2} p_{L-2} - \alpha'_{L-2} p_{L-1} \\
 &\vdots \\
 &= \alpha_1 p_1 - \alpha'_1 p_2 \\
 &= \alpha - \alpha' p_1
 \end{aligned}$$

Ainsi, après une récurrence, on obtient

$$\alpha^+(\ell) \left[1 + \frac{\gamma}{\alpha'_{L-1}} + \frac{\alpha_{L-1}}{\alpha'_{L-1}} \frac{\gamma}{\alpha'_{L-2}} + \dots + \frac{\alpha_{L-1} \dots \alpha_1}{\alpha'_{L-1} \dots \alpha'_1} \frac{\gamma}{\alpha'} \right] = \gamma \frac{\alpha_{L-1} \dots \alpha_1 \alpha}{\alpha'_{L-1} \dots \alpha'_1 \alpha'} \quad (2.29)$$

L'équation (2.29) étant compliquée dans le cas général, nous allons faire des approximations pour simplifier cette expression.

- Considérons que les énergies de site $i \in [1, L]$ sont identiques. Le bilan détaillé s'écrit alors $\alpha_i = \alpha'_i$ pour tout $i \in [1, L-1]$ et l'équation (2.29) devient

$$\alpha^+(\ell) \left[1 + \frac{\gamma}{\alpha_{L-1}} + \frac{\gamma}{\alpha_{L-2}} + \dots + \frac{\gamma}{\alpha_1} + \frac{\gamma}{\alpha'} \right] = \gamma \frac{\alpha}{\alpha'} \quad (2.30)$$

- La seconde approximation consiste à supposer que tous les taux de transition sur les sites de diffusion sont égaux, $\alpha_1 = \dots = \alpha_{L-1}$. Ainsi (2.30) devient

$$\alpha^+(\ell) \left[1 + \left(\frac{\ell}{a} - 1 \right) \frac{\gamma}{\alpha_1} + \frac{\gamma}{\alpha'} \right] = \gamma \frac{\alpha}{\alpha'} \quad (2.31)$$

En multipliant (2.31) par $\alpha_1 a / \gamma$ et en menant un calcul analogue pour α^- , on obtient

$$\alpha^+(\ell) \left[\ell + a + a \left(\frac{\alpha_1}{\gamma} + \frac{\alpha_1}{\alpha'} - 2 \right) \right] = \alpha_1 \frac{\alpha}{\alpha'} a \quad (2.32)$$

$$\alpha^-(\ell + 2a) \left[\ell + a + a \left(\frac{\alpha_1}{\alpha'} + \frac{\alpha_1}{\gamma} - 2 \right) \right] = \alpha_1 \frac{\gamma'}{\gamma} a \quad (2.33)$$

Pour que la condition (2.10) soit satisfaite, il faut que

$$\alpha \gamma = \alpha' \gamma' \quad (2.34)$$

alors (2.32) et (2.33) peuvent se réécrire

$$\alpha^+(\ell) = \alpha_0 \frac{a}{\ell + a + \ell_s} \quad (2.35)$$

$$\alpha^-(\ell) = \alpha_0 \frac{a}{\ell - a + \ell_s} \quad (2.36)$$

avec

$$\alpha_0 = \alpha_1 \frac{\alpha}{\alpha'} = \alpha_1 \frac{\gamma'}{\gamma} \quad (2.37)$$

$$\ell_s = a \left(\frac{\alpha_1}{\alpha'} + \frac{\alpha_1}{\gamma} - 2 \right) \quad (2.38)$$

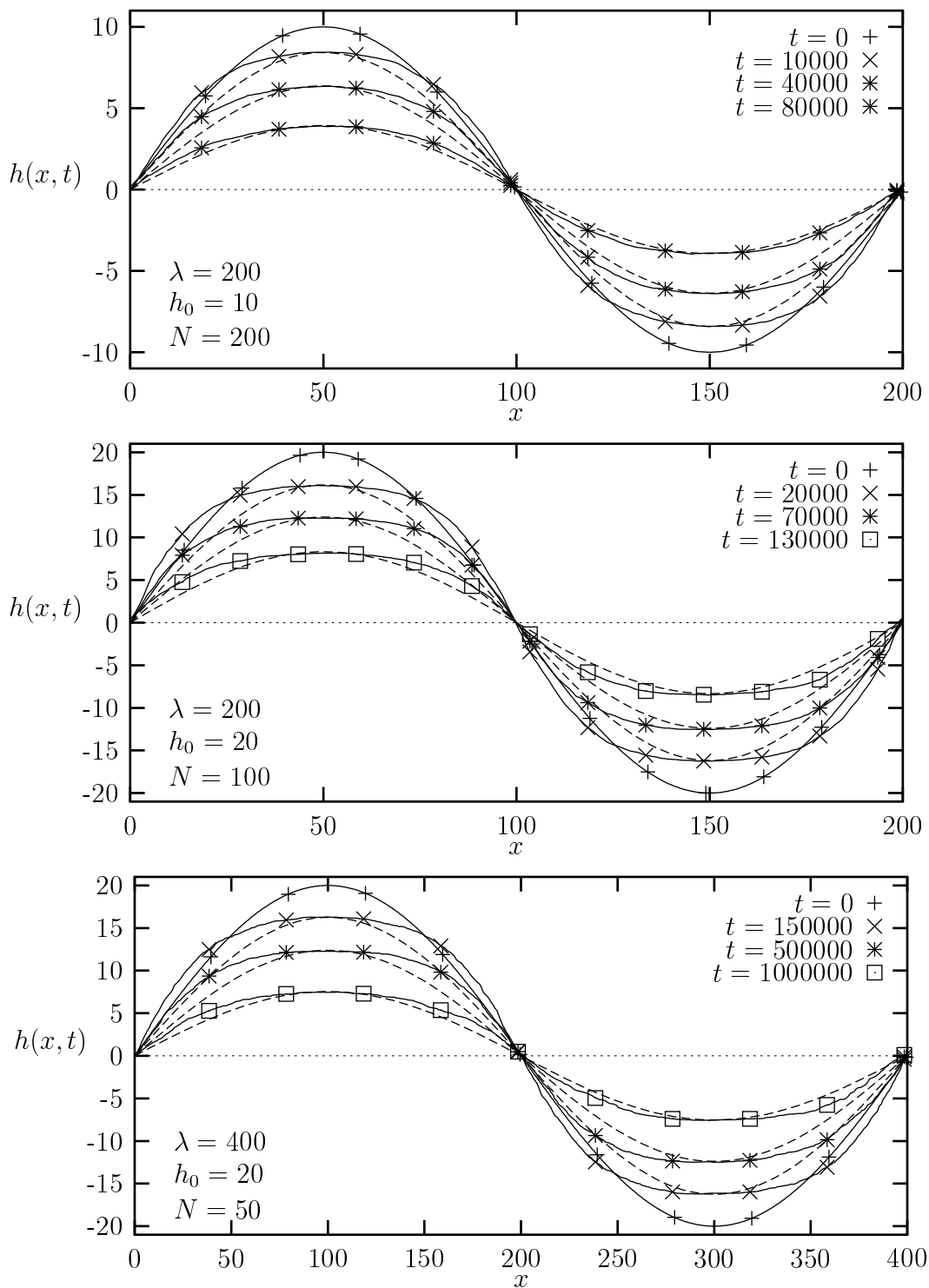


Figure 2.10 – Cinétique de diffusion. Profil moyenné sur N réalisations en fonction du temps. Pour chaque temps, une sinusoïde est superposée pour signifier la présence de plateaux sur le profil simulé.

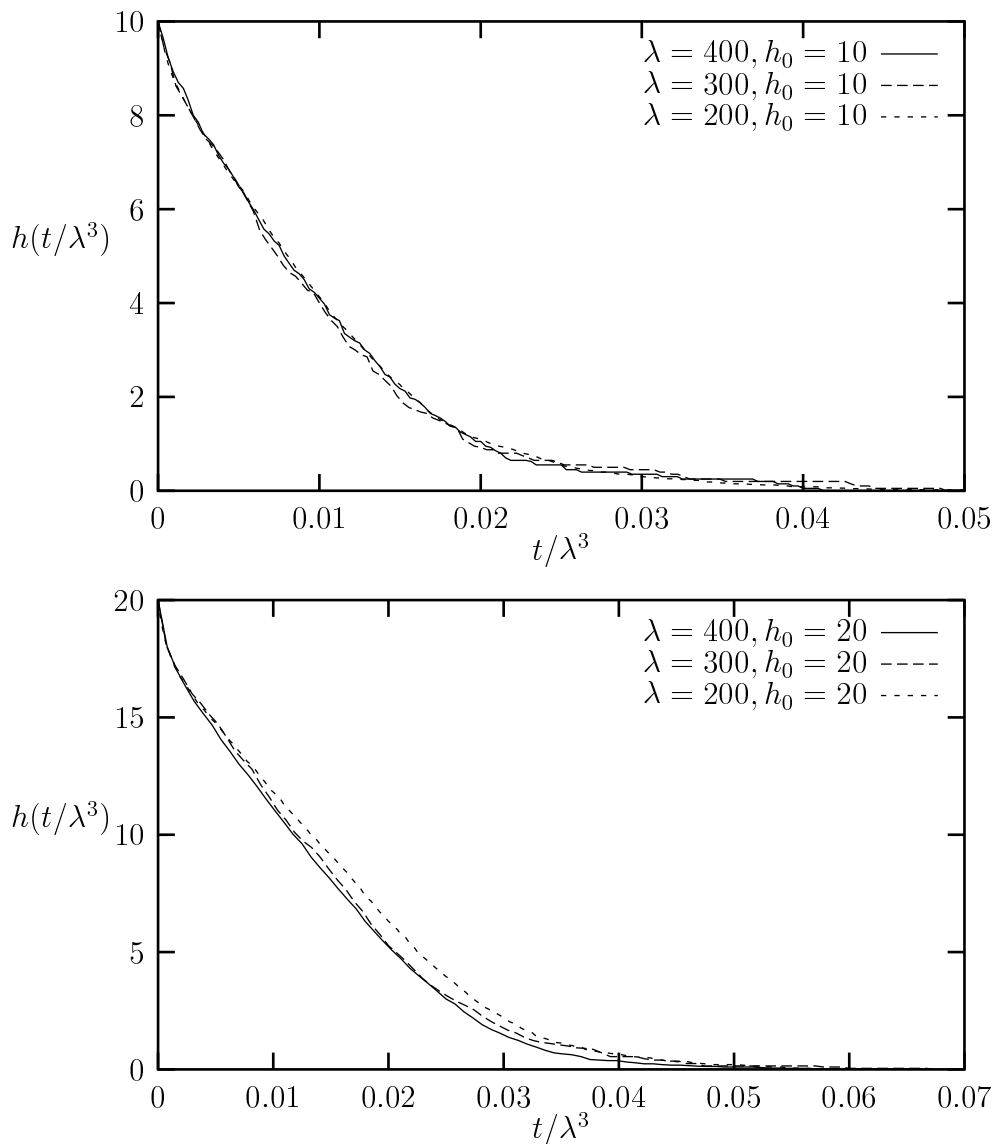


Figure 2.11 – Cinétique de diffusion. Amplitude moyenne $h(t)$ en fonction de t/λ^3 . Pour $\lambda = 200$, $h_0 = 20$, la condition $\lambda/4h_0 \gg 1$ n'est plus acceptable ($\lambda/4h_0 = 2.5$) et la loi d'échelle est moins bonne que pour les autres tailles.

2.4 Évaporation, condensation

2.4.1 Taux de transitions

Dans le cas de la cinétique d'évaporation et de condensation, les deux quantités pertinentes sont les probabilités par unité de temps γ^e et γ^c pour une marche d'échanger un atome avec la vapeur, respectivement par évaporation et par condensation.



Figure 2.12 – Évaporation, condensation aux marches.

Considérons une configuration B obtenue à partir d'une configuration A en évaporant un atome à partir d'une marche. En l'absence d'interaction entre les marches, l'énergie des configurations A et B est la même et le bilan détaillé s'écrit

$$\gamma^e = \gamma^c = \gamma^0 \quad (2.39)$$

2.4.2 Simulations

Le profil initial et la discrétisation sont les mêmes que dans la section 2.3.3 concernant la diffusion. L'algorithme Monte Carlo utilisé est similaire quoique plus simple dans ce cas puisque tous les événements ont la même probabilité par unité des temps. Il est défini de la manière suivante

1. Détermination des n sites possibles d'évaporation et de condensation.
2. Le temps est incrémenté de τ , variable aléatoire de distribution de probabilité $\rho(\tau) = n\gamma^0 \exp(-n\gamma^0\tau)$.
3. L'événement qui se passe effectivement est choisi de manière uniforme parmi les n possibles.

Les profils moyens sont représentés sur la figure 2.13 (page 51) pour différents temps. Dans tous les cas, le profil reste sinusoïdal. Sur la figure 2.14 (page 52), nous avons représenté l'amplitude moyenne en fonction de t/λ^2 . Toutes les courbes sont très bien ajustées par la fonction $h_0 \exp(-\alpha t/\lambda^2)$. Cette loi d'échelle observée est, comme dans le cas de la diffusion, compatible avec la prédiction théorique développée dans la section 2.4.3.

2.4.3 Dépendance avec la longueur d'onde.

Comme dans le cas de la diffusion, nous considérons tout d'abord un ensemble de deux marches adjacentes (figure 2.12). La probabilité $p(\ell, t)$ que la distance entre ces deux marches soit ℓ au temps t satisfait l'équation

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial t} = & - [2\gamma^e + 2\gamma^c] p(\ell, t) \\ & + [\gamma^e + \gamma^c] p(\ell - a, t) + [\gamma^c + \gamma^e] p_M(\ell + a, t). \end{aligned} \quad (2.40)$$

En utilisant la relation (2.39) et les mêmes approximations que dans le cas de la diffusion, l'équation (2.40) se réécrit au deuxième ordre en a/ℓ

$$\frac{\partial p}{\partial t} = 2\gamma^0 a^2 \frac{\partial^2 p}{\partial \ell^2} \quad (2.41)$$

Considérons maintenant un système de ν marches. La probabilité $p(\ell_1, \dots, \ell_\nu, t)$ que les distances entre marches soient ℓ_1, \dots, ℓ_ν au temps t vérifie la relation

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\ell_1, \dots, \ell_\nu, t) = 2\gamma^0 a^2 \sum_{r=1}^{\nu} \frac{\partial^2}{\partial \ell_r^2} p(\ell_1, \dots, \ell_\nu, t) \quad (2.42)$$

Si $p(\ell_1, \dots, \ell_\nu, t)$ est une solution de (2.42), $k^\nu p(k\ell_1, \dots, k\ell_\nu, k^2 t)$ où k est un nombre positif est une autre solution ce qui implique que le temps de relaxation est proportionnel au *carré* de la longueur d'onde.

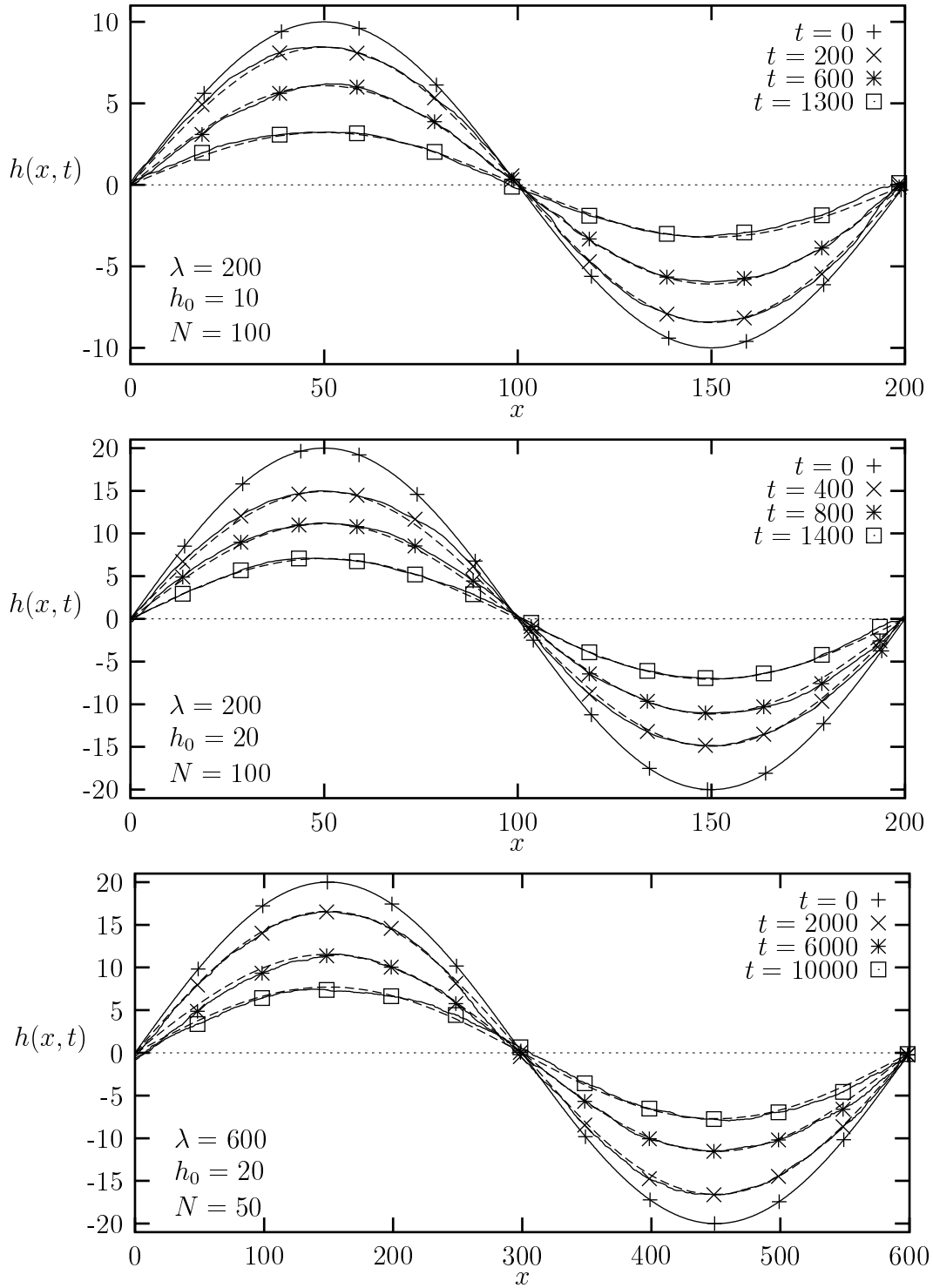


Figure 2.13 – Cinétique d'évaporation–condensation. Profil moyenné sur N réalisations en fonction du temps. Pour chaque temps, une sinusoïde est superposée.

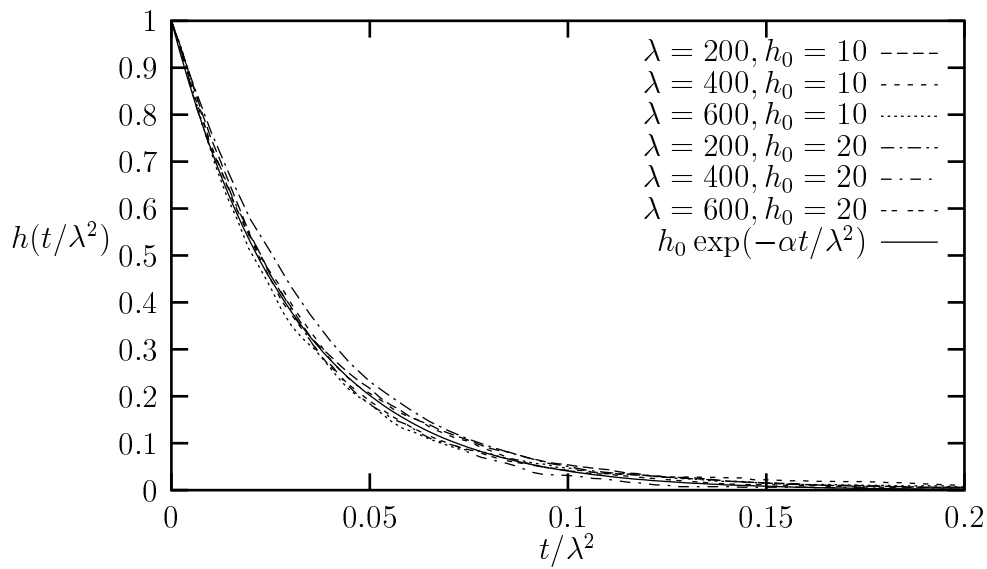


Figure 2.14 – Cinétique d'évaporation-condensation. Amplitude moyenne $h(t)$ en fonction de t/λ^2 . Pour toutes les tailles et amplitudes, les courbes sont très bien ajustées par la forme $h_0 \exp(-\alpha t/\lambda^2)$.

2.5 Conclusion

Nous avons envisagé, dans ce chapitre, la relaxation de sillons creusés artificiellement sur une surface de haute symétrie dans le cas où la température est en dessous de la température de transition rugueuse.

Nous avons mis en évidence que, pour que les analyses théoriques (qui considèrent une répulsion entropique entre marches) et les simulations numériques puissent être comparées, il faut que la distance ξ entre crans sur une marche satisfasse des conditions qui requièrent des tailles d'échantillons grandes dans toutes les directions et en particulier dans la direction des sillons. Ces conditions ne sont pas satisfaites dans les simulations numériques effectuées jusqu'alors.

Or, ces simulations numériques montrent l'apparition de facettes. Nous avons donc été amenés, pour comprendre ceci, à étudier un échantillon limite très court dans la direction des sillons.

Dans le cas d'une cinétique de diffusion, une attraction cinétique entre marches apparaît naturellement dans le modèle. Elle permet d'expliquer la formation des facettes vues dans les simulations précédentes. Nous avons d'ailleurs vérifié ce point en faisant nos propres simulations Monte Carlo qui ont l'avantage d'être faites avec des profils d'amplitude et de longueur d'onde plus grande que d'habitude, la taille le long des sillons étant très courte. Le *scaling* avec λ , c'est-à-dire la dépendance du temps de relaxation avec la longueur d'onde, peut être analysé en écrivant l'équation maîtresse qui régit l'échange de matière entre deux marches adjacentes.

Dans le cas d'une cinétique d'évaporation–condensation, le profil reste sinusoïdal et la relaxation est exponentielle avec le temps pour toutes les tailles envisagées. Là encore, le *scaling* avec λ découle d'une analyse d'équation maîtresse.

Chapitre 3

Évolution thermique de multicouches NiFe/Ag

3.1 Contexte expérimental

Depuis quelques années, une étude approfondie des multicouches Ni-Fe/Ag est menée au laboratoire [Auric *et al* 1998, Bouat 1997, Mallon 1995]. Ces multicouches présentent, pour des épaisseurs judicieuses des couches d'argent, un couplage antiferromagnétique entre les couches de nickel-fer (figure 3.1). Ainsi, lorsque le champ extérieur appliqué est nul, la configuration des couches magnétiques est anti-parallèle et lorsque le champ extérieur appliqué est supérieur au champ de saturation, la configuration des couches magnétiques est parallèle.

Si l'on mesure la résistance d'une telle multicouche, on obtient des valeurs très différentes suivant que le champ appliqué est nul ($R = R_0$) ou supérieur au champ de saturation ($R = R_{\text{sat.}} < R_0$). Cet effet de *magnéto-résistance* est principalement caractérisé par son amplitude relative :

$$MR(\%) = \frac{R_0 - R_{\text{sat.}}}{R_{\text{sat.}}} \quad (3.1)$$

Les applications technologiques potentielles des systèmes magnéto-résistifs sont nombreuses : capteurs de champs, têtes de lecture de disque dur, billetterie, ... Comme en pratique, l'inclusion de ce type de matériaux dans des dispositifs met en jeu des procédés de lithographie, la température de l'ensemble peut s'élever fortement pendant la

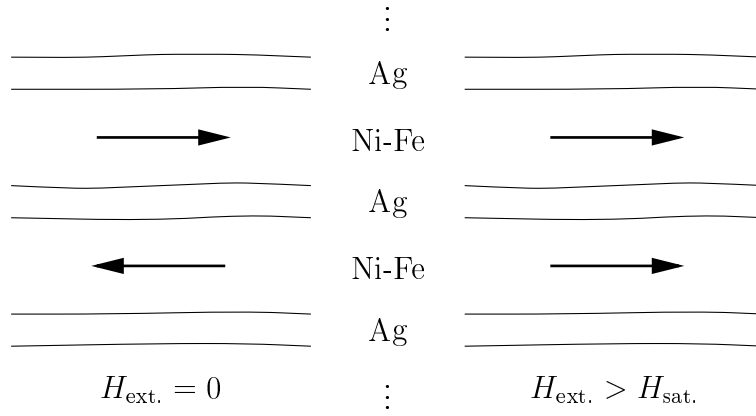


Figure 3.1 – Schéma d’une multicouche Ni-Fe/Ag : lorsque le champ magnétique est nul (à gauche), la configuration magnétique est anti-parallèle. Lorsque l’on applique un champ suffisant (à droite), la configuration est parallèle.

fabrication des composants. Ainsi, il est nécessaire d’étudier la tenue en température des multicouches et un travail de thèse a été consacré à cette étude [Bouat 1997]

La figure 3.2 représente l’amplitude de magnéto-résistance d’une multicouche Ni-Fe/Ag en fonction de la température de recuit [Auric et al 1998]. On distingue deux zones caractéristiques. Dans la première, la magnéto-résistance s’améliore quand la température augmente puis son amplitude décroît rapidement jusqu’à zéro.

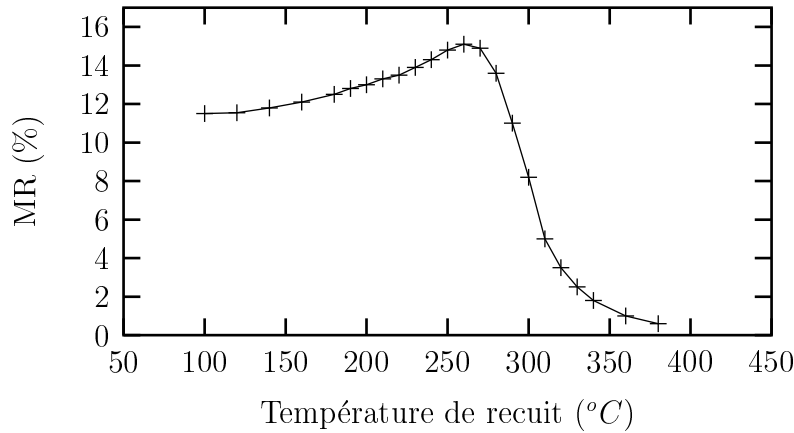


Figure 3.2 – Amplitude de magnéto-résistance d’une multicouche Ni-Fe/Ag en fonction de la température de recuit [Auric et al 1998].

L’augmentation de l’amplitude de magnéto-résistance se comprend bien grâce à la microscopie électronique. En effet, on distingue clairement sur les clichés que lorsque la

température augmente, les interfaces se lissent. Ainsi, le couplage antiferromagnétique devient plus uniforme dans la couche, d'où une amélioration de la magnéto-résistance.

En revanche, la microscopie électronique ne permet pas d'expliquer la détérioration. Les clichés montrent des structures multicouches alors que les mesures magnétiques indiquent une chute de l'amplitude de magnéto-résistance ainsi qu'une contribution rémanente (aimantation en champ nul) non nulle, signe que les aimantations ne sont plus parfaitement anti-parallèles. Pour essayer de comprendre le pourquoi de cette détérioration, nous avons donc simulé numériquement la montée en température d'une structure multicouche modèle.

3.2 Modèle

Nous avons choisi de simuler le système NiFe/Ag avec les hypothèses les plus simples pour donner une plus grande généralité au problème. L'ordre chimique est étudié et les propriétés magnétiques ne sont pas incluses dans le modèle. En particulier, l'effet du couplage antiferromagnétique est considéré comme faible devant la force motrice de démixtion chimique.

Les particules sont représentées par des variables de type «spin» S_i , qui valent $+1$ pour les atomes de fer ou de nickel et -1 pour les atomes d'argent. Le nickel et le fer étant très faiblement miscibles dans l'argent, nous avons choisi le modèle énergétique de démixtion le plus simple, qui correspond à un Hamiltonien d'Ising

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \quad (3.2)$$

où l'interaction J est positive. La somme se fait sur toutes les paires premières voisines. La structure simulée est cubique simple.

La configuration initiale est construite dans l'idée de schématiser une structure élaborée par pulvérisation cathodique (figure 3.3), c'est-à-dire avec une certaine rugosité interfaciale résiduelle après élaboration, en général plus importante que dans le cas d'une croissance en épitaxie par jet moléculaire, par exemple.

La réorganisation chimique qui dans la réalité doit se faire principalement par un mécanisme de diffusion lacunaire est modélisée par une dynamique d'échange entre particules magnétiques et non magnétiques en premiers voisins. Les taux de transition sont donnés par

$$\omega(S_i \leftrightarrow S_j; S_i \neq S_j) = \nu_0 \exp(-\max(\Delta\mathcal{H}, 0)/T), \quad (3.3)$$

$\Delta\mathcal{H}$ étant la différence entre l'énergie totale après l'échange et l'énergie totale avant l'échange. Notons qu'il n'y a pas d'énergie de barrière incluse dans (3.3), mais nous verrons qu'il existe des barrières géométriques effectives entre les structures de basses énergies induites par les états intermédiaires que le système doit traverser.

Pour simuler des recuits, nous avons augmenté la température lentement au cours d'une même simulation. L'algorithme de Monte Carlo utilisé est un algorithme de Metropolis

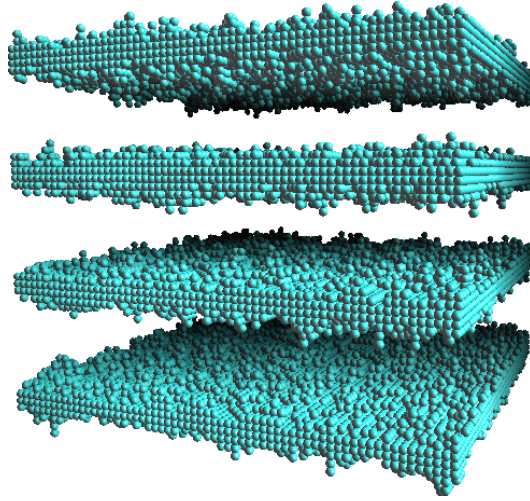


Figure 3.3 – Exemple de configuration initiale utilisée pour simuler la relaxation aux interfaces. Les particules de nickel et de fer n’ont pas été représentées.

cinétique à nombre de possibilités non constant (voir le chapitre 1 pour des détails). Il correspond à la répétition des étapes suivantes :

1. Comptage du nombre $n(\mathcal{C})$ de paires premières voisines susceptibles d’être échangées, c’est à dire celles composées d’une particule magnétique et d’une particule non magnétique.
2. Le temps est incrémenté de Δt , nombre aléatoire distribué suivant la fonction $\nu_0 n(\mathcal{C}) \exp(-\nu_0 n(\mathcal{C}) \Delta t)$. En pratique, nous sélectionnons un nombre $r_1 \in]0, 1]$ avec une distribution uniforme et nous prenons $\Delta t = -\ln(r_1)/(n(\mathcal{C})\nu_0)$.
3. Une paire est choisie de manière équiprobable parmi les $n(\mathcal{C})$ possibles.
4. Avec la probabilité $\omega(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}')/\nu_0$, cette paire est échangée. Sinon le système reste dans la même configuration.

Cet algorithme va nous permettre de suivre les modifications de la structure multicouche initiale présentée. La méthode de Metropolis à nombre de choix variable, que nous avons introduite au chapitre 1 présente tout son intérêt ici. En effet, dans un système où la tendance est à la démixtion, le nombre de paires hétéro-atomiques est petit (proportionnel à l’aire des interfaces) devant le nombre de paires totales (proportionnel au volume total) qu’il faudrait considérer dans les méthodes de Métropolis classiques.

3.3 Relaxation des interfaces

La figure (3.4) représente des configurations aux températures $T = 1.2J$ (gauche) et $T = 1.4J$ (droite) obtenues en élevant la température à partir de la configuration de la figure 3.3. Les interfaces sont de plus en plus lisses et sont composées de terrasses et de marches. Il y a, à ces températures, très peu de particules qui diffusent d'une couche à l'autre. Les événements cinétiques sont principalement des diffusions au niveau des interfaces.

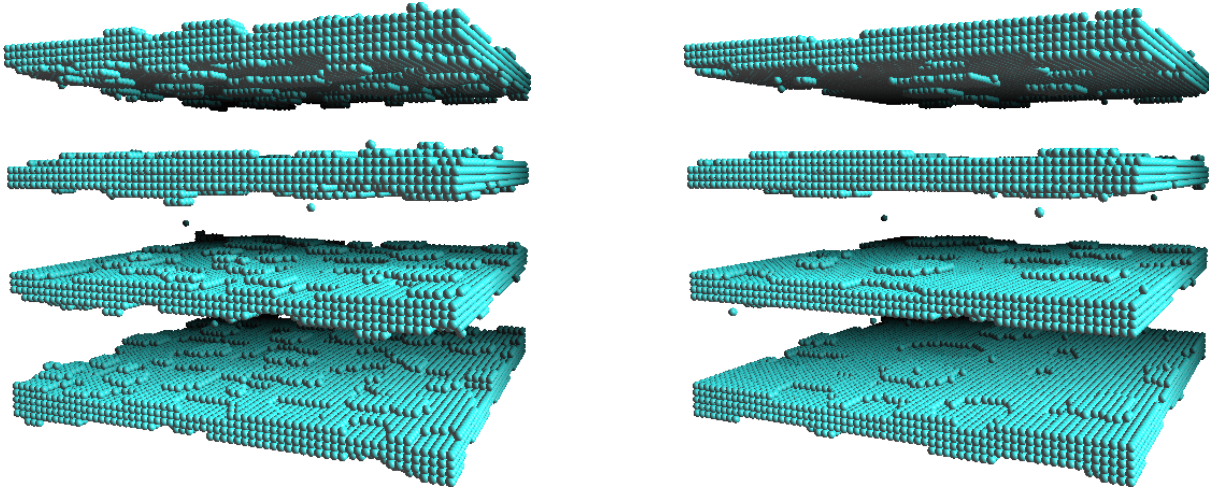


Figure 3.4 – Configurations particulières pour une température $T = 1.2J$ et $T = 1.4J$. Les particules magnétiques ne sont pas représentées.

Le fait que la structure à $T = 1.4J$ soit plus lisse que celle à $T = 1.2J$ provient du fait qu'il existe des barrières énergétiques qui empêchent la relaxation totale des interfaces. En effet, un atome qui arrive en bord d'une terrasse doit, pour contribuer à lisser l'interface à laquelle il appartient, descendre sur la terrasse inférieure. Pour accomplir ce mouvement, il doit passer dans une configuration très inconfortable (passage par dessus la marche) car beaucoup plus énergétique. La diffusion entre terrasses est donc très limitée à basse température par rapport à la diffusion sur les terrasses. Cet effet est très similaire à l'effet Ehrlich-Schwoebel [Villain et Pimpinelli 1995] en physique des surfaces. Il existe également pour la diffusion aux interfaces et nous permet de retrouver la phase de relaxation des couches obtenues expérimentalement (figure 3.2).

3.4 Ponts ferromagnétiques

Lorsque la température croît encore, la diffusion entre les terrasses devient plus rapide même dans une gamme de température où la diffusion entre couches est faible. Nous passons donc par un point où la rugosité des interfaces est minimum lorsque la température est assez élevée pour que la cinétique de relaxation soit suffisamment rapide, mais pas trop pour que les fluctuations ne commencent pas à induire une rugosité thermique, comme c'est le cas dans la figure 3.5 à gauche.

À partir du moment où les interfaces commencent à fluctuer du fait de la température, le comportement est différent de la section précédente. En effet, dès qu'une fluctuation plus importante que les autres fait que deux interfaces se touchent, comme c'est le cas dans la figure 3.5 à droite, cela crée un trou dans la couche d'argent considérée.

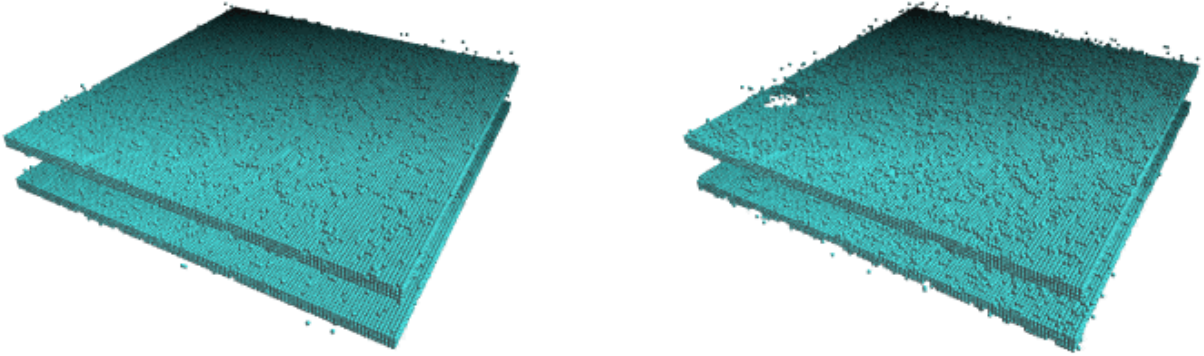


Figure 3.5 – *Fluctuations aux interfaces à $T = 2.0J$ (gauche). Apparition d'un pont ferromagnétique à $T = 2.2J$ (droite).*

Or ce trou est stable (ne se «rebouche» pas) et va même s'agrandir. Pour s'en convaincre, il suffit de noter que la température est encore bien inférieure à la température critique (de mélange) du système (qui est de l'ordre de $T_c \simeq 4J$ pour la concentration considérée). Ainsi, le système a tendance à former des amas les plus compacts possibles.

Pourtant, la structure en couche reste longtemps bien définie même lorsque le nombre de trous dans les couches et leur taille devient plus grand (figure 3.6). Ceci est toujours dû à une faible diffusion entre les couches.

L'influence de ces trous dans les couches d'argent sur les propriétés magnétiques de la structure est importante. En effet, chaque trou crée un pont entre les couches de nickel-fer,

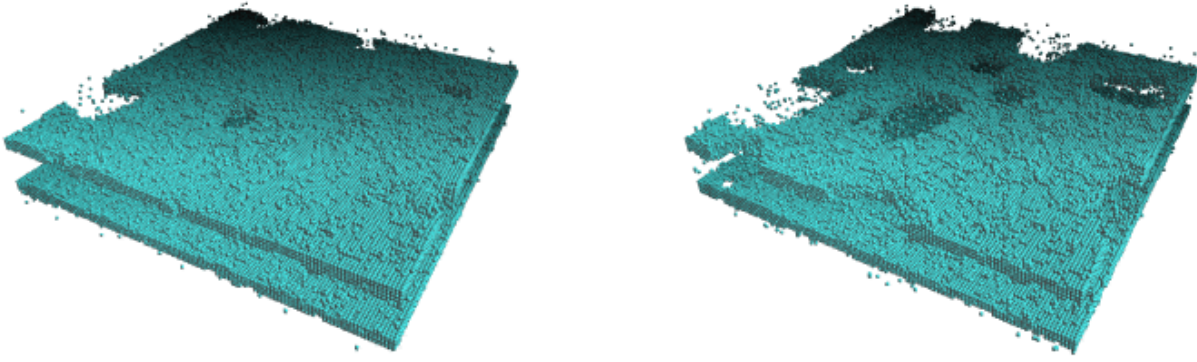


Figure 3.6 – Les structures en couche restent définies bien que le nombre de trous dans les couches d’argent augmente ainsi que leurs tailles. $T = 2.3J$ à gauche et $T = 2.4J$ à droite.

et donc un couplage ferromagnétique direct. Lorsque ces trous sont assez grands, ce couplage domine le couplage antiferromagnétique initial et l’amplitude de magnétorésistance décroît rapidement.

Les mesures de rayons X ou les clichés issus de la microscopie électronique ne peuvent pas détecter de tels détails microscopiques car ces méthodes observent des propriétés moyennées sur la structure. Or, les ponts ferromagnétiques introduits dans ce chapitre ont des effets très importants sur les propriétés magnétiques et de transport.

Si on continue à augmenter la température, la structure en couche disparaît finalement et on commence à former des amas (figure 3.7 à gauche). Dès que la température dépasse la température critique de notre modèle, l’ordre disparaît à son tour (figure 3.7 à droite).

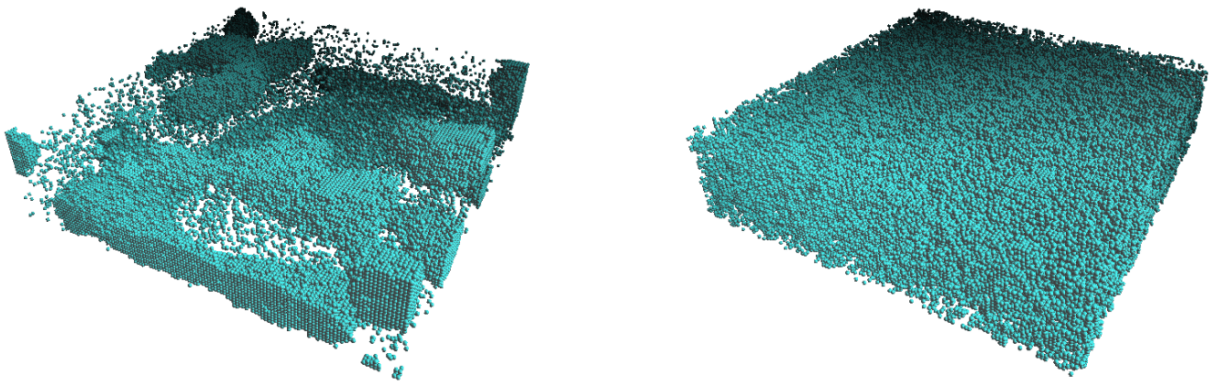


Figure 3.7 – $T = 2.8J$ à gauche, destruction de la structure en multicouche et formation d’amas. $T = 4.6J > T_c$ à droite, il n’y a plus d’ordre dans la structure.

3.5 Conclusion

Nous nous sommes intéressés, dans ce chapitre, à l'évolution en température d'une structure en multicouche présentant de la magnéto-résistance. Nous avons choisi une description simple pour donner une plus grande généralité à l'étude. Plus précisément, nous distinguons les particules magnétiques et les particules non magnétiques en leur attribuant une variable «spin» différente et nous introduisons une interaction chimique en premiers voisins sur ce modèle.

À l'aide d'une simulation Monte Carlo cinétique originale, introduite au chapitre 1, nous sommes alors capables de suivre l'évolution de la structure lorsque l'on augmente la température.

Nous distinguons deux phases caractéristiques. Une phase de relaxation aux interfaces, qui correspond à une amélioration des propriétés magnétiques, puis une phase de fluctuation qui conduit à créer des trous dans les couches magnétiques, ce qui signifie une détérioration rapide des propriétés magnétiques.

Ce modèle reproduit donc, de manière qualitative, les mesures magnétiques effectuées sur les échantillons. Il permet d'exhiber des défauts microscopiques auxquels les techniques expérimentales telles que la microscopie électronique ou la diffraction de rayons X n'ont pas accès.

Toutefois, pour rendre ce modèle plus proche de la réalité, il faudrait prendre en compte les couplages magnétiques qui sont sûrement un frein à l'apparition des ponts ferromagnétiques introduits dans ce chapitre. Il faudrait également avoir une idée de la densité de couplage ferromagnétique direct qu'il faut pour dominer le couplage antiferromagnétique existant dans ces structures.

Un second point à analyser serait l'élasticité et plus précisément les contraintes induites par la formation d'un trou dans une couche. Les éléments constitutifs n'ont de fait pas du tout le même paramètre de maille et il est donc évident que l'élasticité doit jouer un rôle sur l'évolution de la structure.

Chapitre 4

États fondamentaux de couches minces d'alliage binaire sur réseau rigide dans un modèle d'interaction de paires

4.1 Introduction

Une couche mince peut être décrite en considérant un réseau rigide dans un espace de dimension d dont les conditions aux limites sont libres dans une direction et périodiques dans toutes les autres. Le système exhibe alors *deux* surfaces libres. Le cas $d = 3$ correspond à l'appellation habituelle de couche mince, mais nous considérerons également le cas $d = 2$, plus précisément le cas du réseau carré, et le cas $d = 1$ qui correspond à une chaîne linéaire avec conditions aux limites libres.

Nous décrivons l'énergie du système dans le cadre d'un modèle de paires et nous nous intéressons, dans ce chapitre, à la recherche des états de base dans le cas d'un *alliage binaire* AB . Dans le cas du volume (conditions aux limites périodiques dans toutes les directions), cette recherche est décrite de manière approfondie dans le livre de François Ducastelle [Ducastelle 1991]. La méthode consiste à définir des minorants de l'Hamiltonien et à montrer ensuite que ces minorants sont atteints par des structures particulières qui sont donc des états fondamentaux.

L'extension de cette méthode aux couches minces ne semble pas avoir été, à ma connaissance, traitée dans la littérature. Or, les calculs exacts peuvent être effectués dans plusieurs

cas et nous avons été amenés à les faire pour partir sur des bases solides et poursuivre l'étude de ces couches minces dans le cadre de la thermodynamique (chapitre 5).

Nous commençons donc par rappeler une des techniques de recherche des états de base dans le cas du volume sur des exemples simples. Nous la généralisons ensuite pour pouvoir traiter le cas des couches minces. Nous avons considéré ici le cas d'interactions entre premiers voisins. Dans ce cadre, le diagramme de phases des états de base est explicitement donné dans le cas de la chaîne linéaire avec conditions aux limites libres (ainsi que les systèmes qui lui sont équivalents), du réseau carré avec surfaces de type (01), du réseau cubique avec surfaces de type (001) et finalement du réseau cubique à faces centrées avec surfaces de type (001).

4.2 Modèles de paires sur réseau rigide

4.2.1 Notations canonique et grand canonique

Considérons un réseau rigide de N sites où chacun des sites $i \in [1, N]$ peut être occupé par un atome de type $\alpha \in \{A, B, \dots\}$. Définissons les nombres d'occupation suivants

$$p_i^\alpha = \begin{cases} 1 & \text{si le site } i \text{ est occupé par un atome de type } \alpha \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.1)$$

Supposons que le site i soit occupé par un atome de type α et que le site $j \neq i$ soit occupé par un atome de type β . On associe à ce couple l'énergie $V_{ij}^{\alpha\beta}$ et on écrit l'Hamiltonien d'interaction de paires suivant

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \sum_{\alpha,\beta} V_{ij}^{\alpha\beta} p_i^\alpha p_j^\beta. \quad (4.2)$$

ce qui définit l'énergie interne totale de la configuration $\{p_i^\alpha\}$.

Dans (4.2), nous nous sommes implicitement placés dans l'ensemble canonique, c'est-à-dire que le nombre total de chaque type d'atome $N_\alpha = \sum_i p_i^\alpha$ est fixe. Ceci est une contrainte forte qui restreint l'ensemble des configurations que peut prendre le système. Pour s'en affranchir, il est d'usage de passer dans l'ensemble grand canonique en ajoutant un terme à l'Hamiltonien interne \mathcal{H} précédent, pour considérer

$$\tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{H} - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \sum_i p_i^{\alpha}. \quad (4.3)$$

Le terme μ_{α} est alors appelé potentiel chimique de l'espèce α .

4.2.2 Alliage binaire, relation avec le modèle d'Ising

Dans le cas d'un alliage binaire AB , on pose $p_i = p_i^A$ et on a alors $p_i^B = 1 - p_i$, le site i étant occupé soit par un atome A , soit par un atome B . En supposant $V_{ij}^{AB} = V_{ij}^{BA}$ et $V_{ij}^{AB} = V_{ji}^{AB}$ et en introduisant les notations correspondantes au magnétisme $S_i = 2p_i - 1 = \pm 1$, l'équation (4.3) se réécrit

$$\tilde{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} J_{ij} S_i S_j - \sum_i h_i S_i + \tilde{\mathcal{H}}_0 \quad (4.4)$$

avec

$$\begin{aligned}
 J_{ij} &= - \frac{V_{ij}^{AA} + V_{ij}^{BB} - 2V_{ij}^{AB}}{4} \\
 h_i &= \frac{\mu_A - \mu_B}{2} - \sum_{j \neq i} \frac{V_{ij}^{AA} - V_{ij}^{BB}}{4} \\
 \tilde{\mathcal{H}}_0 &= \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{V_{ij}^{AA} + V_{ij}^{BB} + 2V_{ij}^{AB}}{4} - N \frac{\mu_A + \mu_B}{2}
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

Supposons maintenant que les interactions $V_{ij}^{\alpha\beta}$ ne dépendent que de la distance entre les sites i et j . On classe alors les paires $\langle i, j \rangle$ par ordre de distances croissantes. On pose $V_k^{\alpha\beta} = V_{ij}^{\alpha\beta}$ si i et j sont voisins d'ordre k et on appelle $Z_k(i)$, le nombre de voisins d'ordre k du site i . Avec ces notations, l'équation (4.4) se réécrit

$$\tilde{\mathcal{H}} = - \sum_k J_k \sum_{\langle i,j \rangle_k} S_i S_j - \sum_i h_i S_i + \tilde{\mathcal{H}}_0 \tag{4.6}$$

avec

$$\begin{aligned}
 J_k &= - \frac{V_k^{AA} + V_k^{BB} - 2V_k^{AB}}{4} \\
 h_i &= \frac{\mu_A - \mu_B}{2} - \sum_k Z_k(i) \frac{V_k^{AA} - V_k^{BB}}{4} \\
 \tilde{\mathcal{H}}_0 &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_k Z_k(i) \frac{V_k^{AA} + V_k^{BB} + 2V_k^{AB}}{4} - N \frac{\mu_A + \mu_B}{2}.
 \end{aligned} \tag{4.7}$$

La somme $\langle i, j \rangle_k$ signifie que chaque paire $\langle i, j \rangle$ où i et j sont voisins d'ordre k n'est comptée qu'une fois.

4.3 Recherche des états de base dans le cas du volume

4.3.1 Représentation graphique et bornes de l'Hamiltonien

Nous appelons «cas du volume», le cas des conditions aux limites périodiques dans toutes les directions principales du réseau considéré. Par simplicité, nous nous limiterons aux réseaux tels que tous les sites ont les mêmes nombres Z_k de voisins d'ordre k , ce qui est le cas, par exemple, si tous les sites sont équivalents. Le champ local h_i est alors constant pour tous les sites et nous posons $h_i = h$.

Restreignons-nous maintenant à des interactions entre premiers voisins et posons $Z_1 = Z$, le nombre de premiers voisins de chaque site. Le nombre total de paires premières voisines s'écrit alors $N_2 = NZ/2$. Considérons «l'aimantation» moyenne par site

$$x_v = \frac{1}{N} \sum_i S_i, \quad (4.8)$$

et la fonction de corrélation entre paires premières voisines

$$x_2 = \frac{1}{N_2} \sum_{\langle i,j \rangle_1} S_i S_j. \quad (4.9)$$

Ces grandeurs permettent de réécrire l'Hamiltonien (4.6), en omettant le terme constant \mathcal{H}_0 , sous la forme

$$\tilde{\mathcal{H}} = -Nh x_v - N_2 J x_2 = -\mathbf{X} \cdot \mathbf{x} \quad (4.10)$$

où on a introduit les vecteurs $\mathbf{X} \equiv (Nh, N_2 J)$ et $\mathbf{x} \equiv (x_v, x_2)$. L'équation (4.10) peut se représenter graphiquement sur la figure 4.1 [Finel 1987].

Le vecteur \mathbf{X} définit une direction orientée dans le plan (x_v, x_2) . Les droites d'énergie constante E sont perpendiculaires à \mathbf{X} . Lorsque l'on translate la droite de la figure 4.1 parallèlement à elle-même dans la direction donnée par \mathbf{X} , l'énergie diminue et si on la translate dans la direction opposée, l'énergie augmente.

Si maintenant, nous définissons un domaine *convexe* dans le plan (x_v, x_2) en dehors duquel il ne peut pas exister de couple (x_v, x_2) défini par les relations (4.8) et (4.9), nous obtenons à la frontière de ce domaine un majorant et un minorant de l'énergie.

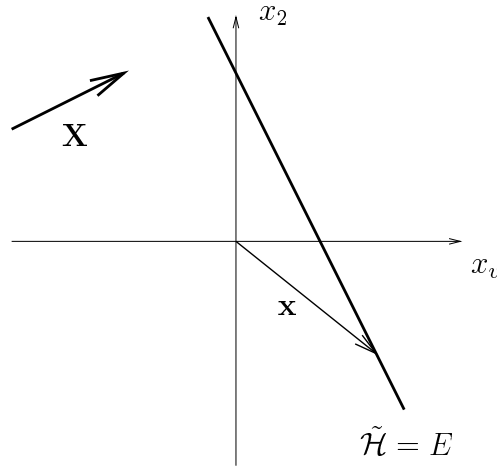


Figure 4.1 – Représentation graphique de la relation (4.10) pour $h > 0$ et $J > 0$ (d'après [Finel 1987]). Lorsque l'on translate la droite dans la direction de \mathbf{X} , E diminue.

Par exemple, comme la valeur de S_i en chaque site vérifie $|S_i| \leq 1$ et la valeur de $S_i S_j$ vérifie également $|S_i S_j| \leq 1$, nous obtenons les inégalités

$$|x_v| \leq 1 \quad (4.11)$$

$$|x_2| \leq 1 \quad (4.12)$$

Ces inégalités définissent le carré (domaine convexe) $ABCD$ de la figure 4.2 en dehors duquel il ne peut pas y avoir de couple (x_v, x_2) donné par les relations (4.8) et (4.9).

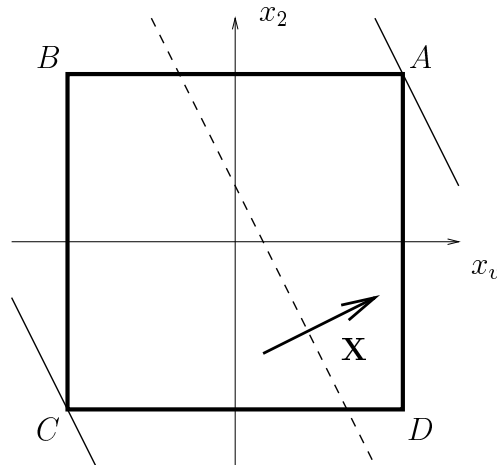


Figure 4.2 – Domaine convexe défini par les inégalités (4.11) et (4.12).

Dans le cas de cette figure ($h > 0$ et $J > 0$), un minorant de l'énergie est alors donné par la valeur de l'énergie au point A qui correspond à $(x_v = 1, x_2 = 1)$ et un majorant est donné par la valeur de l'énergie au point C qui correspond à $(x_v = -1, x_2 = -1)$.

4.3.2 Polyèdre de configuration

Lorsque h et J varient, le vecteur \mathbf{X} peut avoir toutes les orientations. Ainsi, chaque sommet d'un domaine convexe de (x_v, x_2) est susceptible de correspondre à un minorant de l'énergie. Pour que ces minorants soient des états de base, il faut également qu'ils soient atteints, c'est-à-dire qu'il existe au moins une structure qui correspond au sommet considéré.

Par exemple, dans la figure 4.2, le point A est atteint par la structure dans laquelle tous les sites sont occupés par un atome de type A . Nous appellerons cette structure pure A . Le point B est atteint par la structure pure B . En revanche, les points C et D ne sont pas atteints. En effet, le point C , par exemple, a pour coordonnées $x_v = -1$ ce qui correspond à une structure pure B , et $x_2 = -1$ ce qui correspond à une structure dans laquelle toutes les paires premières voisines sont AB . Il est impossible de satisfaire à la fois ces deux conditions et le point C n'est pas atteint.

Le fait qu'il y ait des points non atteints suggère qu'il doit exister des inégalités plus restrictives que (4.11) et (4.12) qui donneront un domaine convexe de (x_v, x_2) , plus petit bien sûr, et dont tous les sommets seront atteints. Un tel domaine, si nous parvenons à le définir, est appelé le *polyèdre de configuration*. Une fois le polyèdre de configuration défini, on a alors formellement résolu le problème des états de base de l'Hamiltonien et il est possible de construire le diagramme de phases du système comme nous le verrons dans la section suivante.

Pour obtenir des inégalités plus restrictives que (4.11) et (4.12), nous allons utiliser de manière intensive les deux inégalités évidentes suivantes

$$1 + S_i \geq 0 \quad (4.13)$$

$$1 - S_i \geq 0 \quad (4.14)$$

Notons tout d'abord que la somme sur tous les sites i de ces inégalités redonne la relation (4.11). Considérons maintenant un couple de site (i, j) (non nécessairement premiers

voisins), nous pouvons construire les quatre inégalités suivantes

$$(1 + S_i)(1 + S_j) = 1 + S_i + S_j + S_i S_j \geq 0 \quad (4.15)$$

$$(1 - S_i)(1 - S_j) = 1 - S_i - S_j + S_i S_j \geq 0 \quad (4.16)$$

$$(1 + S_i)(1 - S_j) = 1 + S_i - S_j - S_i S_j \geq 0 \quad (4.17)$$

$$(1 - S_i)(1 + S_j) = 1 - S_i + S_j - S_i S_j \geq 0 \quad (4.18)$$

Si l'on suppose maintenant que i et j sont premiers voisins et si l'on somme sur les $N_2 = NZ/2$ paires premières voisines du système, chaque site est compté Z fois et nous obtenons

$$1 + 2x_v + x_2 \geq 0 \quad (4.19)$$

$$1 - 2x_v + x_2 \geq 0 \quad (4.20)$$

$$1 - x_2 \geq 0 \quad (4.21)$$

Ces inégalités définissent le domaine convexe de la figure 4.3.

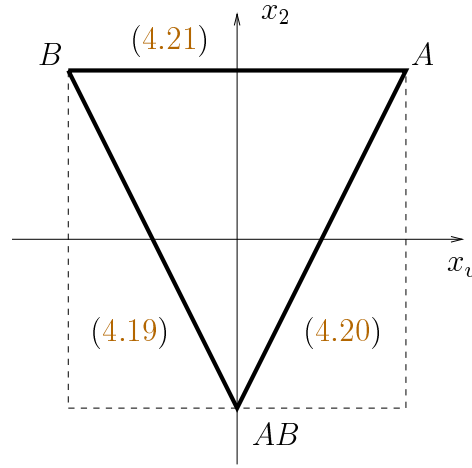


Figure 4.3 – Domaine convexe défini par les inégalités de paires (4.19) à (4.21).

Le point AB de coordonnées $(0, -1)$ est apparu. Ce point correspond à une structure de concentration $1/2$ dans laquelle toutes les paires premières voisines sont AB . Ce point est atteint si le réseau est alterné, c'est-à-dire s'il se décompose en deux sous-réseaux tels que tous les premiers voisins d'un site de l'un des deux sous-réseaux appartiennent à l'autre sous-réseau. Dans ce cas, le point AB est atteint par les deux structures composées d'un

sous-réseau pur A et d'un sous-réseau pur B. C'est le cas, par exemple, pour une chaîne linéaire, un réseau carré, cubique, cubique centré, diamant, ... avec la restriction que les conditions aux limites périodiques doivent être compatibles avec cette décomposition en sous-réseaux. Par exemple, pour le réseau cubique, il est nécessaire que les nombres de sites dans les directions $[100]$, $[010]$ et $[001]$ soient pairs.

Dans tous ces cas de réseaux alternés, le domaine convexe de la figure 4.3 est donc le *polyèdre de configuration*. Il ne reste plus qu'à trouver pour quels vecteurs \mathbf{X} chacun des sommets du polyèdre de configuration est la borne inférieure de l'Hamiltonien (*cf* section suivante).

Dans les autres cas, il faut continuer à restreindre le domaine convexe jusqu'à obtenir le polyèdre de configuration. Ce travail devient particulièrement difficile pour des réseaux non alternés ou lorsque l'on introduit des interactions au delà des premiers voisins. Ceci a fait l'objet d'études antérieures [Ducastelle 1991, Finel 1987] dans lesquelles on trouve un développement beaucoup plus conséquent que la courte introduction proposée ici, ainsi qu'une compilation des résultats existant dans la littérature.

4.3.3 Diagramme de phases

Supposons qu'en faisant varier les paramètres de l'Hamiltonien, l'état fondamental passe d'une configuration correspondant à (x_v, x_2) à une autre correspondant à (x'_v, x'_2) . Pour obtenir l'équation de la frontière dans l'espace (h, J) , il suffit de remarquer qu'elle correspond à des paramètres h et J tels que le vecteur \mathbf{X} soit perpendiculaire à la droite passant par (x_v, x_2) et (x'_v, x'_2) , c'est-à-dire

$$(x_v - x'_v) N h + (x_2 - x'_2) N_2 J = 0 \quad (4.22)$$

Dans le cas d'un réseau alterné, nous obtenons, en utilisant l'équation précédente, le diagramme de phases de la figure 4.4.

4.3.4 Réseau cubique à faces centrées

Le réseau cubique à faces centrées représenté sur la figure 4.5 est un réseau non alterné dans lequel il n'est pas possible d'atteindre le point AB de la figure 4.3. Nous disons alors que ce réseau est *frustré* pour des interactions de type antiferromagnétique.

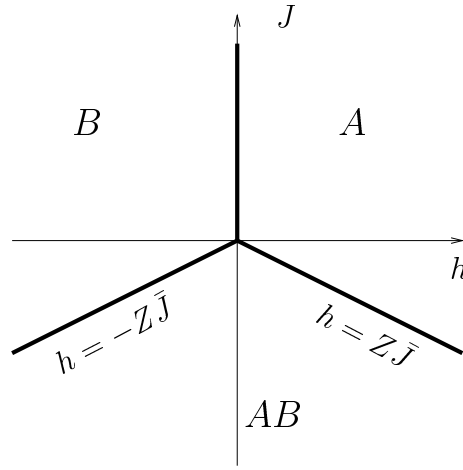


Figure 4.4 – Diagramme de phases dans le cas des réseaux alternés. Lorsque J est négatif, nous posons $\bar{J} = -J$.

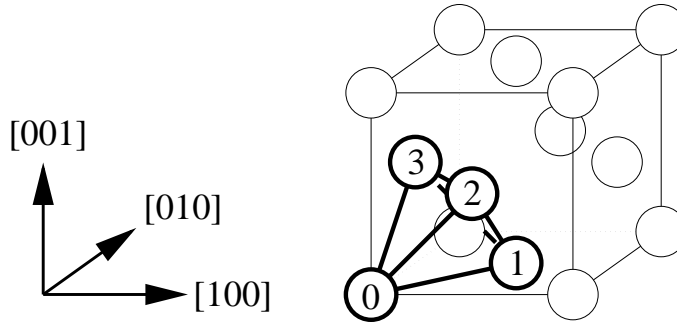


Figure 4.5 – Réseau cubique à faces centrées

Pour obtenir les états fondamentaux de ce réseau, il faut considérer les inégalités associées à un quadruplet de sites. Ensuite, il faut appliquer les inégalités obtenues dans le cas particulier où le quadruplet est un tétraèdre régulier tel que celui représenté sur la figure 4.5. Finalement, il faut sommer sur tous les tétraèdres. La démarche est donc la même, quoiqu'un peu plus technique, que dans le cas des inégalités de paires de la section 4.3.2.

Considérons un quadruplet quelconque (m, n, o, p) de sites. Les spins occupant chacun de ces sites vérifient les seize inégalités suivantes :

$$(1 + \epsilon_m S_m)(1 + \epsilon_n S_n)(1 + \epsilon_o S_o)(1 + \epsilon_p S_p) \geq 0, \quad (4.23)$$

où chaque ϵ peut prendre comme valeur ± 1 . Si tous les ϵ sont égaux à $+1$, nous obtenons une première équation. Si un seul ϵ vaut -1 , il y a quatre possibilités et dans ce cas,

nous additionnons les quatre inégalités obtenues. Si deux ϵ valent -1 , nous obtenons six inégalités que nous additionnons. Le cas où trois ϵ valent -1 est similaire au cas où un seul prend cette valeur et si tous les ϵ valent -1 , nous obtenons une dernière inégalité. Ces manipulations conduisent au jeu d'inégalités :

$$1 + \sum_{\text{sites}} S_i + \sum_{\text{paires}} S_i S_j + \sum_{\text{triplets}} S_i S_j S_k + S_m S_n S_o S_p \geq 0 \quad (4.24)$$

$$2 + \sum_{\text{sites}} S_i - \sum_{\text{triplets}} S_i S_j S_k - 2S_m S_n S_o S_p \geq 0 \quad (4.25)$$

$$3 - \sum_{\text{paires}} S_i S_j + 3S_m S_n S_o S_p \geq 0 \quad (4.26)$$

$$2 - \sum_{\text{sites}} S_i + \sum_{\text{triplets}} S_i S_j S_k - 2S_m S_n S_o S_p \geq 0 \quad (4.27)$$

$$1 - \sum_{\text{sites}} S_i + \sum_{\text{paires}} S_i S_j - \sum_{\text{triplets}} S_i S_j S_k + S_m S_n S_o S_p \geq 0 \quad (4.28)$$

où la somme sur les sites contient les quatre sites du quadruplet, la somme sur les paires contient les six paires et la somme sur les triplets contient les quatre triplets.

À partir de ce jeu d'inégalités, nous pouvons retrouver les inégalités de sites, de couples et de triplets, mais nous pouvons également construire deux inégalités nouvelles. Pour ceci, nous allons procéder aux combinaisons linéaires à coefficients positifs suivantes : $3 \times (4.24) + 2 \times (4.25) + (4.28)$ et $3 \times (4.28) + 2 \times (4.27) + (4.24)$. En divisant les résultats par 4, nous obtenons

$$2 + \sum_{\text{sites}} S_i + \sum_{\text{paires}} S_i S_j \geq 0 \quad (4.29)$$

$$2 - \sum_{\text{sites}} S_i + \sum_{\text{paires}} S_i S_j \geq 0 \quad (4.30)$$

Si nous particularisons ces inégalités au cas du tétraèdre régulier et si nous sommes sur les $2N$ tétraèdres du cristal cubique à faces centrées, chaque site est compté huit fois et chaque paire première voisine deux fois, ce qui implique (avec $N_2 = 6N$)

$$1 + 2x_v + 3x_2 \geq 0 \quad (4.31)$$

$$1 - 2x_v + 3x_2 \geq 0 \quad (4.32)$$

Ces deux inégalités, associées aux inégalités (4.19), (4.20) et (4.21) de la section 4.3.2, permettent de définir le domaine convexe de la figure 4.6.

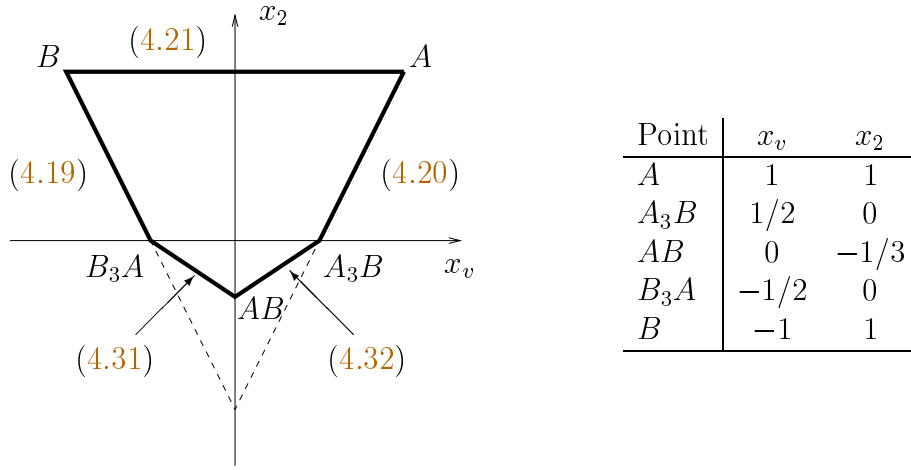


Figure 4.6 – Domaine convexe donné par les inégalités de tétraèdres et de paires. Nous indiquons également les coordonnées de chaque point.

Or, tous les points de ce domaine sont atteints. En effet, les coordonnées du point A_3B correspondent, par exemple, à une structure $L1_2$ de concentration $3/4$ en A dans laquelle trois des quatre sous-réseaux de la figure 4.5 sont purs A , un sous-réseau étant pur B . Les coordonnées du point AB correspondent à une structure $L1_0$ dans laquelle deux sous-réseaux sont purs A et les deux autres purs B . Quant aux coordonnées du point B_3A , ils correspondent à une structure $L1_2$ de concentration $1/4$ en A .

Nous avons donc obtenu le polyèdre de configuration du réseau cubique à faces centrées. En utilisant la relation (4.22), nous déterminons alors le diagramme de phases dans l'espace (h, J) de la figure 4.7.

Il y a en fait un grand nombre de structures dont les caractéristiques correspondent aux points AB , B_3A et A_3B . Ces points sont donc fortement dégénérés. L'introduction d'une interaction entre seconds voisins permet de lever ces dégénérescences [Ducastelle 1991].

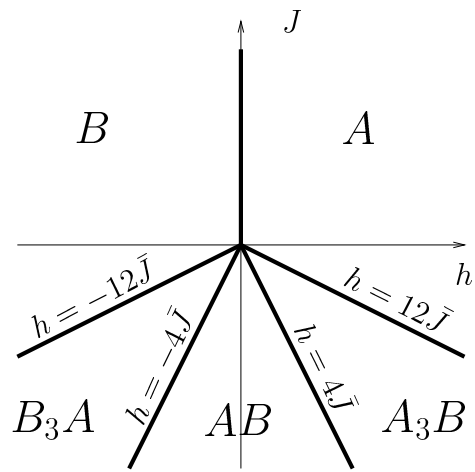


Figure 4.7 – Diagramme de phases d'un alliage AB sur réseau cubique faces centrées en volume ($\bar{J} = -J$).

4.4 Notations générales pour les couches minces

4.4.1 Hamiltonien

Nous allons maintenant décrire un moyen de généraliser la recherche des états fondamentaux dans le cas du volume à celui des couches minces. Nous ne considérerons que des interactions entre *premiers voisins*.

Le système étudié est composé de D plans contenant tous S sites, le nombre total de sites est donc $N = DS$. Ces plans sont appelés \mathcal{P}_k , $k \in [1, D]$, les plans de surface étant \mathcal{P}_1 et \mathcal{P}_D . Nous allons supposer qu'un site quelconque du plan \mathcal{P}_k , pour $k \in [2, D - 1]$, possède Z_{\parallel} premiers voisins qui appartiennent au même plan, Z_+ premiers voisins dans le plan \mathcal{P}_{k+1} , Z_- premiers voisins dans le plan \mathcal{P}_{k-1} et *aucun dans les autres plans*. Nous nous limitons ici aux cristaux où $Z_{\perp} = Z_+ = Z_-$ (ce n'est pas le cas, par exemple, pour les plans (111) de la structure diamant). Posant $Z \equiv Z_{\parallel} + 2Z_{\perp}$, le nombre de premiers voisins d'un site appartenant au plan \mathcal{P}_k s'écrit

$$Z_k = \begin{cases} Z & \text{si } k \in [2, D - 1] \\ Z_{\parallel} + Z_{\perp} = Z - Z_{\perp} & \text{si } k \in \{1, D\} \end{cases} \quad (4.33)$$

La relation (4.7) montre alors qu'il existe deux champs différents dans le système. Un champ h agissant sur les plans numérotés de 2 à $D - 1$ et un champ h_s n'agissant que sur les plans de surface et donné par la relation :

$$\Delta h_s \equiv h_s - h = Z_{\perp} \frac{V^{AA} - V^{BB}}{4} \quad (4.34)$$

En définissant « l'aimantation » par site en surface

$$x_s = \frac{1}{2S} \sum_{i \in \{\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_D\}} S_i \quad (4.35)$$

l'Hamiltonien (4.6) se réécrit, en omettant le terme constant \mathcal{H}_0 ,

$$\tilde{\mathcal{H}} = -2S\Delta h_s x_s - Nh x_v - N_2 J x_2 \quad (4.36)$$

donc, comme une combinaison linéaire de (x_v, x_2, x_s) . Pour des paramètres donnés de l'Hamiltonien, les surfaces d'énergie constante sont des plans dans l'espace (x_v, x_2, x_s) . Il faut alors trouver des inégalités qui définissent un domaine convexe du triplet (x_v, x_2, x_s) correspondant à des configurations possibles, et ceci pour obtenir les bornes inférieures de l'Hamiltonien.

4.4.2 Inégalités de sites

Les inégalités évidentes

$$1 + x_s \geq 0 \quad (4.37)$$

$$1 - x_s \geq 0 \quad (4.38)$$

associées aux inégalités (4.11) et (4.12) définissent un cube mais il est clair que l'on peut trouver des relations plus restrictives en sommant les inégalités de site (4.13) et (4.14) sur tous les sites sauf ceux de surface, ce qui donne

$$D - 2 + Dx_v - 2x_s \geq 0 \quad (4.39)$$

$$D - 2 - Dx_v + 2x_s \geq 0 \quad (4.40)$$

La représentation graphique dans le plan (x_v, x_s) de ces inégalités est donnée sur la figure 4.8.

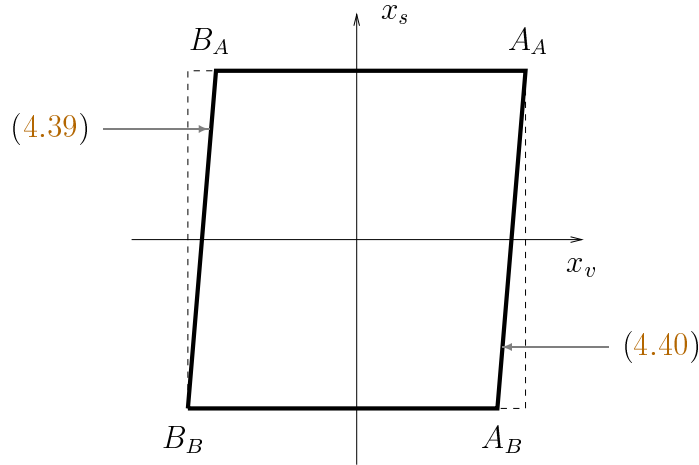


Figure 4.8 – Représentation graphique de (4.39) et (4.40)

Les quatre sommets de ce parallélogramme correspondent à des coordonnées x_v et x_s atteintes par les configurations données dans le tableau 4.1.

La coordonnée x_2 correspondant à chacune de ces structures est également indiquée. La structure correspondante au point A_B , par exemple, est la configuration constituée uniquement de A (pure A), sauf les deux plans de surfaces qui sont eux purs B .

Pour préciser le domaine convexe dans l'espace (x_v, x_2, x_s) , il faut ensuite considérer les inégalités de paires, de triangles, de tétraèdres, ... suivant le réseau envisagé et sommer

Point	x_v	x_s	Structure	x_2
A_A	1	1	Pure A	1
B_A	$-1 + 4/D$	1	B terminée A	$1 - 4Z_\perp(S/N_2)$
B_B	-1	-1	Pure B	1
A_B	$1 - 4/D$	-1	A terminée B	$1 - 4Z_\perp(S/N_2)$

Tableau 4.1 – Coordonnées des points de la figure 4.8 et structures associées.

les inégalités ainsi définies de manière judicieuse pour restreindre au maximum le domaine des (x_v, x_2, x_s) .

4.4.3 Inégalités de paires

Notons tout d'abord qu'il y a $N_2 = S(DZ - 2Z_\perp)/2$ paires premières voisines dans le système. Les spins S_i et S_j d'un couple quelconque de sites (i, j) vérifient, en particulier, les inégalités (4.15) et (4.16). La somme de ces inégalités sur l'ensemble des paires premières voisines appartenant à un plan \mathcal{P}_k avec $k \in [1, D]$ donne

$$SZ_\parallel/2 + Z_\parallel \sum_{i \in \mathcal{P}_k} S_i + \sum_{\text{intra-}\mathcal{P}_k} S_i S_j \geq 0 \quad (4.41)$$

$$SZ_\parallel/2 - Z_\parallel \sum_{i \in \mathcal{P}_k} S_i + \sum_{\text{intra-}\mathcal{P}_k} S_i S_j \geq 0 \quad (4.42)$$

tandis que la somme pour les paires qui relient le plan \mathcal{P}_k au plan \mathcal{P}_{k+1} , avec $k \in [1, D-1]$, donne

$$SZ_\perp + Z_\perp \sum_{i \in \mathcal{P}_k} S_i + Z_\perp \sum_{i \in \mathcal{P}_{k+1}} S_i + \sum_{\text{inter-}\mathcal{P}_k \mathcal{P}_{k+1}} S_i S_j \geq 0 \quad (4.43)$$

$$SZ_\perp - Z_\perp \sum_{i \in \mathcal{P}_k} S_i - Z_\perp \sum_{i \in \mathcal{P}_{k+1}} S_i + \sum_{\text{inter-}\mathcal{P}_k \mathcal{P}_{k+1}} S_i S_j \geq 0 \quad (4.44)$$

En sommant les inégalités (4.41) et (4.43) et les inégalités (4.42) et (4.44) sur toutes les paires de la couche mince, on obtient

$$(N_2/S) - 2Z_\perp x_s + DZ x_v + (N_2/S) x_2 \geq 0 \quad (4.45)$$

$$(N_2/S) + 2Z_\perp x_s - DZ x_v + (N_2/S) x_2 \geq 0 \quad (4.46)$$

alors qu'en distinguant les deux plans de surface dans la somme, plus précisément en sommant (4.42)($k = \{1, D\}$) + (4.41)($k = [2, D-1]$) + (4.43)($k = [1, D]$) puis (4.41)($k =$

$\{1, D\}) + (4.42)(k = [2, D - 1]) + (4.44)(k = [1, D])$, il vient

$$(N_2/S) - (4Z_{\parallel} + 2Z_{\perp}) x_s + DZ x_v + (N_2/S) x_2 \geq 0 \quad (4.47)$$

$$(N_2/S) + (4Z_{\parallel} + 2Z_{\perp}) x_s - DZ x_v + (N_2/S) x_2 \geq 0 \quad (4.48)$$

Pour chacun des points définis par les inégalités de site (tableau 4.1), une de ces quatre dernières expressions est vérifiée comme une égalité. Ceci montre que ces points sont aux frontières correspondant à ces inégalités. Le tableau 4.2 donne la correspondance entre ces points et les inégalités.

Point	x_v	x_2	x_s	Inégalité
A_A	1	1	+1	(4.46)
B_A	$-1 + 4/D$	$1 - 4Z_{\perp}(S/N_2)$	+1	(4.47)
B_B	-1	1	-1	(4.45)
A_B	$1 - 4/D$	$1 - 4Z_{\perp}(S/N_2)$	-1	(4.48)

Tableau 4.2 – Correspondance entre les coordonnées des points du tableau 4.1 et les inégalités (4.45) à (4.48).

4.4.4 Cas où aucune paire n'est parallèle à la surface ($Z_{\parallel} = 0$)

Le cas $Z_{\parallel} = 0$ (on a alors $Z = 2Z_{\perp}$) est intéressant car il correspond aux réseaux suivants avec certaines orientations des surfaces libres : la **chaîne linéaire**, le **réseau carré avec des surfaces de type (11)**, le **réseau cubique simple avec surfaces (111)**, le **réseau cubique centré avec surfaces (001)**, ... Dans ce cas, les inégalités (4.45) et (4.47) sont équivalentes ainsi que les inégalités (4.46) et (4.48). Elles conduisent au domaine de la figure 4.9.

Tous les sommets *nommés* sur cette figure correspondent à des configurations possibles. Le tableau 4.3 donne les coordonnées des nouveaux sommets AB_A et AB_B ainsi que les structures associées.

Notons que la condition D impair est nécessaire pour qu'il soit possible de construire les deux structures du tableau 4.3. Il existe d'ailleurs des conditions similaires dans le cas des calculs en volume (*cf.* section 4.3.2) pour rendre compatibles sous-réseaux alternés et conditions périodiques.

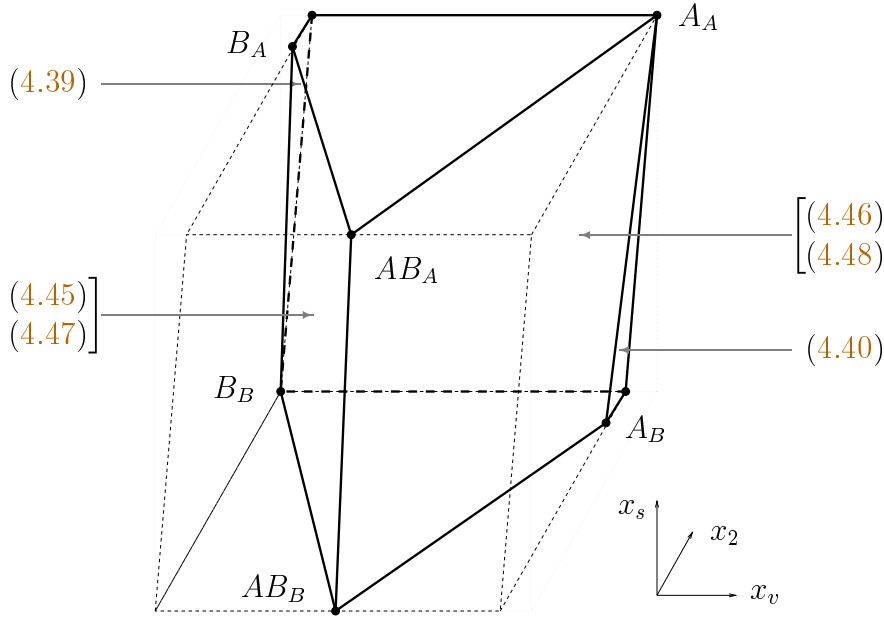


Figure 4.9 – Domaine convexe dans le cas $Z_{\parallel} = 0$

Point	x_v	x_2	x_s	Structure	Condition
AB_A	$+1/D$	-1	$+1$	$ABAB \cdots BABA$	D impair
AB_B	$-1/D$	-1	-1	$BABA \cdots ABAB$	D impair

Tableau 4.3 – Coordonnées des points de la figure 4.9 et structures associées (voir aussi le tableau 4.2).

Les deux sommets non nommés de la figure 4.9 ont des caractéristiques qui impliquent d'avoir des particules A et B mais pas de paire AB . Ils ne correspondent donc pas à des structures possibles. Ceci implique que nous n'avons pas complètement déterminé le diagramme des états de base pour $J > 0$ (figure 4.10).

Pour des interactions de type antiferromagnétique, $J < 0$ (dans ce cas, nous noterons $\bar{J} = -J > 0$), seuls les sommets nommés de la figure 4.9 correspondent à des minorants de l'énergie car le vecteur \mathbf{X} introduit dans la relation (4.10) pointe alors vers les x_2 négatifs. Or, tous ces sommets sont atteints et nous avons donc déterminé le polyèdre de configuration. Nous pouvons donc construire le diagramme des états de base de la figure 4.11.

Notons que l'Hamiltonien \mathcal{H} étant une fonction linéaire, et donc continue, des paramètres \bar{J} , h et h_s , les énergies de deux structures sont égales lorsque l'on se place à la frontière entre leur domaine de stabilité dans l'espace des paramètres. Donc si ces struc-

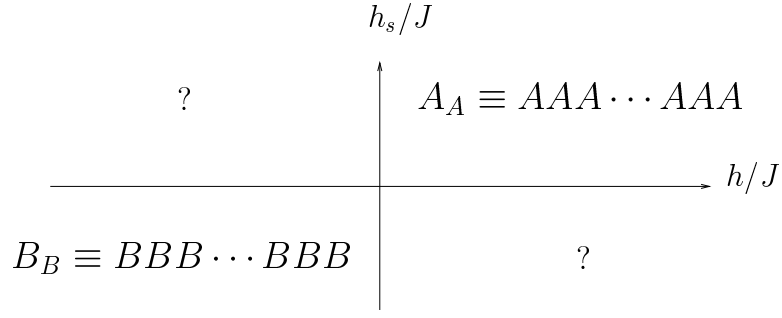


Figure 4.10 – Diagramme de phases pour une couche constituée de D plans dans le cas où aucune paire n'est parallèle à ces plans ($Z_{\parallel} = 0$) et où les interactions sont de type ferromagnétique ($J > 0$). Ce diagramme est incomplet dans les cas où h et h_s sont de signes opposés.

tures sont caractérisées par les valeurs (x_v, x_2, x_s) pour l'une et (x'_v, x'_2, x'_s) pour l'autre, la frontière est un plan d'équation (le signe « $-$ » par rapport à la relation (4.22) provient de l'introduction de \bar{J})

$$(x_v - x'_v) Dh - (x_2 - x'_2) (N_2/S)\bar{J} + (x_s - x'_s) 2\Delta h_s = 0 \quad (4.49)$$

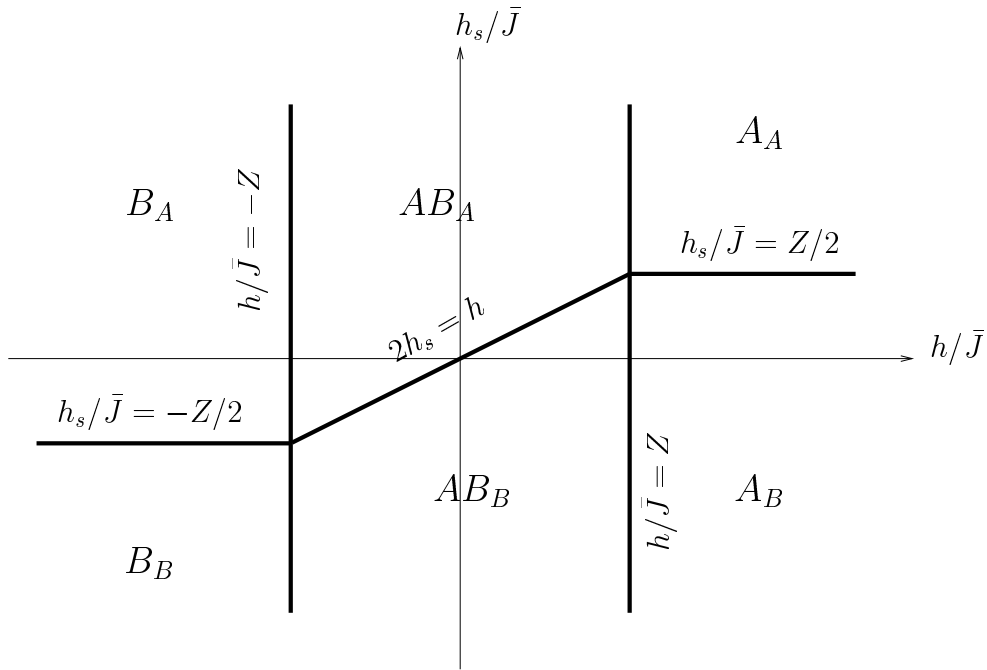


Figure 4.11 – Diagramme de phases pour une couche mince dans le cas où aucune paire n'est parallèle aux surfaces libres ($Z_{||} = 0$) et où les interactions sont de type antiferromagnétique ($\bar{J} = -J > 0$); Z est le nombre de voisins d'un atome à l'intérieur de la couche.

4.5 Réseau carré avec surfaces (01) et réseau cubique simple avec surfaces (001)

4.5.1 Inégalités

Pour ces structures, nous avons des paires dans les plans parallèles aux surfaces et donc $Z_{\parallel} \neq 0$. Contrairement à la situation de la section précédente, les inégalités (4.45) et (4.47) sont maintenant indépendantes ainsi que les inégalités (4.46) et (4.48). Celles-ci vont donc déterminer des limites de stabilité différentes.

Nous allons maintenant obtenir un autre jeu d'inégalités qui va nous permettre de compléter l'ensemble des limites. Pour ceci, nous utilisons des étapes intermédiaires qui consistent à pondérer et à combiner de différentes façons les inégalités concernant les paires à l'intérieur des plans et celles entre plans, respectivement les relations (4.41) et (4.42) et les relations (4.43) et (4.44).

Nous pouvons, tout d'abord, créer des inégalités en effectuant la combinaison linéaire à coefficients positifs $\lambda \times (4.41) + (1 - \lambda) \times (4.42)$ avec $\lambda \in [0, 1]$, ce qui donne

$$SZ_{\parallel}/2 + (2\lambda - 1)Z_{\parallel} \sum_{i \in \mathcal{P}_k} S_i + \sum_{\text{intra-}\mathcal{P}_k} S_i S_j \geq 0 \quad (4.50)$$

En choisissant $\lambda = 1 - Z_{\perp}/Z_{\parallel}$ puis $\lambda = Z_{\perp}/Z_{\parallel}$, nous obtenons

$$SZ_{\parallel}/2 + (Z_{\parallel} - 2Z_{\perp}) \sum_{i \in \mathcal{P}_k} S_i + \sum_{\text{intra-}\mathcal{P}_k} S_i S_j \geq 0 \quad (4.51)$$

$$SZ_{\parallel}/2 - (Z_{\parallel} - 2Z_{\perp}) \sum_{i \in \mathcal{P}_k} S_i + \sum_{\text{intra-}\mathcal{P}_k} S_i S_j \geq 0 \quad (4.52)$$

Il faut ensuite sommer (4.42)($k = \{1, D\}$) + (4.41)($k = \{2, D - 1\}$) + (4.51)($k = [3, D - 2]$) + (4.44)($k = \{1, D\}$) + (4.43)($k = [2, D - 1]$) et (4.41)($k = \{1, D\}$) + (4.42)($k = \{2, D - 1\}$) + (4.52)($k = [3, D - 2]$) + (4.43)($k = \{1, D\}$) + (4.44)($k = [2, D - 1]$) pour obtenir

$$(N_2/S) - (4Z_{\parallel} + 2Z_{\perp}) x_s + DZ_{\parallel} x_v + (N_2/S) x_2 \geq 0 \quad (4.53)$$

$$(N_2/S) + (4Z_{\parallel} + 2Z_{\perp}) x_s - DZ_{\parallel} x_v + (N_2/S) x_2 \geq 0 \quad (4.54)$$

4.5.2 Polyèdre de configuration pour des interactions antiferromagnétiques

Les inégalités précédentes permettent de définir le domaine convexe de la figure 4.12.

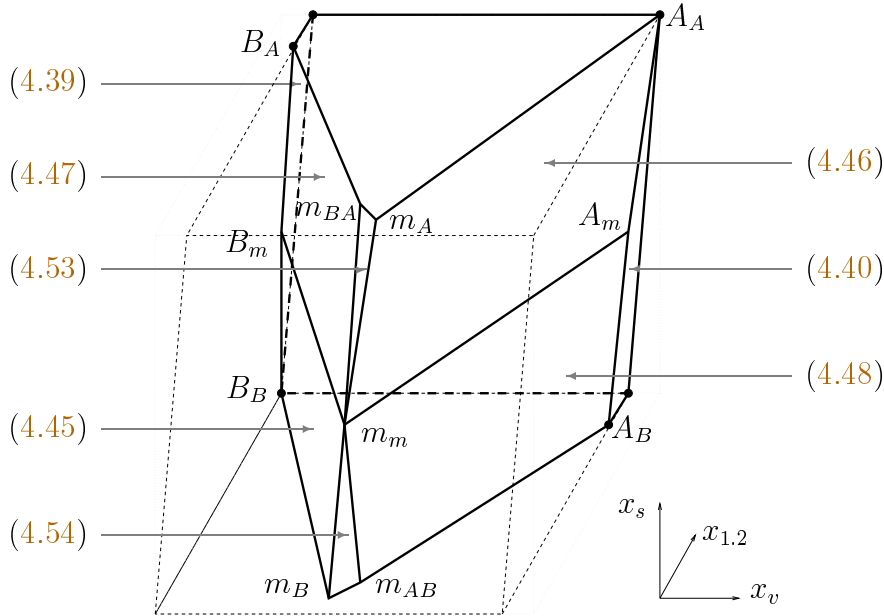


Figure 4.12 – Polyèdre de configuration pour les réseaux carré (01) et cubique (001) dans le cas où les interactions sont antiferromagnétiques.

Les deux points non nommés de ce domaine ne sont pas atteints comme dans le cas précédent. Toutefois, ces points ne sont des minorants possibles de l'énergie que dans le cas où J est positif. Nous allons nous concentrer ici sur le cas où $\bar{J} = -J > 0$, c'est-à-dire des interactions de type antiferromagnétique.

Dans ce cas, tous les points nommés sur la figure 4.12 sont susceptibles d'être des minorants de l'énergie. Or, tous ces points sont atteints. Le tableau 4.4 donne leurs coordonnées ainsi que des structures qui les atteignent. Un plan m signifie un plan mixte ordonné AB (en langage magnétique, un plan antiferromagnétique). Il est possible de construire un tel plan car pour les cas que nous envisageons ici, le réseau formé par les sites du plan est alterné, c'est-à-dire constitué de deux sous-réseaux où chaque site de l'un n'est connecté qu'à des sites de l'autre.

La présence des structures m_{BA} et m_{AB} est assez étonnante, mais a posteriori, il est facile de concevoir leur existence. En effet, partons de la structure B_A représentée sur la

Point	x_v	x_2	x_s	Structure
A_A	1	1	1	AAAAA...AAAAA
m_A	$2/D$	$-1 + 2(Z_{\parallel} + Z_{\perp})(S/N_2)$	1	$Ammmm...mmmmA$
m_{BA}	0	$-1 + 2(2Z_{\parallel} + Z_{\perp})(S/N_2)$	1	$ABmmm...mmmBA$
B_A	$-1 + 4/D$	$1 - 4Z_{\perp}(S/N_2)$	1	$ABBBB...BBBBB$
A_m	$1 - 2/D$	$1 - 2(Z_{\parallel} + Z_{\perp})(S/N_2)$	0	$mAAAA...AAAAm$
m_m	0	-1	0	$mmmmm...mmmmm$
B_m	$-1 + 2/D$	$1 - 2(Z_{\parallel} + Z_{\perp})(S/N_2)$	0	$mBBBB...BBBBm$
B_B	-1	1	-1	$BBBBB...BBBBB$
m_B	$-2/D$	$-1 + 2(Z_{\parallel} + Z_{\perp})(S/N_2)$	-1	$Bmmmm...mmmmB$
m_{AB}	0	$-1 + 2(2Z_{\parallel} + Z_{\perp})(S/N_2)$	-1	$BAmmm...mmmAB$
A_B	$1 - 4/D$	$1 - 4Z_{\perp}(S/N_2)$	-1	$BAAAA...AAAAB$

Tableau 4.4 – Sommets du polyèdre de configuration de la figure 4.12. Le symbole m désigne un plan mixte et ordonné. La structure m_{BA} , par exemple, désigne une configuration où tous les plans sont de type m , sauf le premier et le dernier (les plans de surface) qui sont uniquement composés de A et le second et avant-dernier uniquement de B .

figure 4.13(a). Pour maximiser le nombre de paires AB (car J est négatif) en rajoutant un seul atome A , nous n'allons pas le placer dans le second plan (ni dans l'avant-dernier) mais ailleurs dans la structure comme en 4.13(b). Nous avons alors créé uniquement des paires AB .

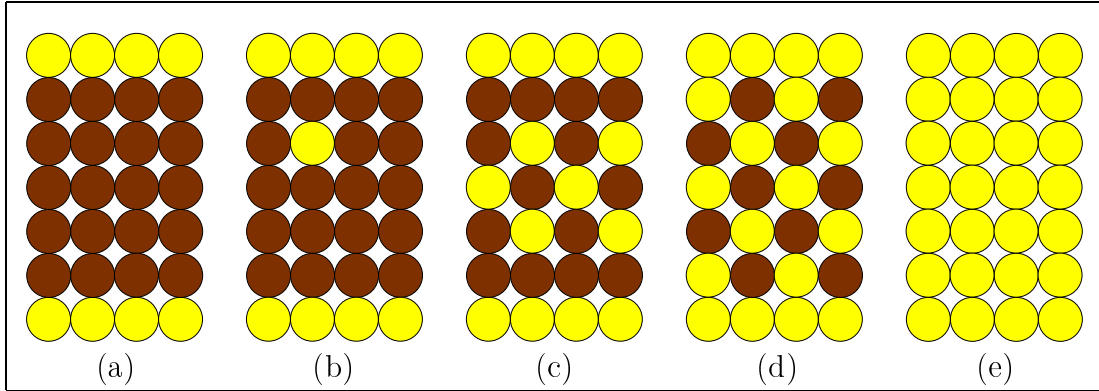


Figure 4.13 – Passage de la structure B_A en (a) à la structure pure A en (e) en maximisant à chaque étape le nombre de paires AB .

En raisonnant comme ceci pour des atomes A successifs, nous obtenons la structure m_{BA} de la figure 4.13(c) dans laquelle tous les atomes A que nous avons rajoutés n'ont formé que des paires AB .

À partir de la structure m_{BA} , le prochain atome A ajouté ne pourra pas créer que des liaisons AB . Dans ce cas, il est préférable de le placer dans le second (ou bien dans l'avant-dernier plan), et ainsi de suite jusqu'à la structure m_A de la figure 4.13(d). Chaque atome A ajouté ensuite ne forme que des paires AA et nous arrivons donc à la structure pure A de la figure 4.13(e).

Notons que cette démarche de maximiser le nombre de paires AB à chaque étape est utile (au moins avec des interactions entre premiers voisins) pour avoir une « idée » du diagramme de phases avant de trouver les inégalités qui permettent de le construire. Avant de commencer à écrire des inégalités, c'est personnellement par là que je commence pour voir si l'on s'attend à des structures « exotiques » comme c'est le cas dans cette section.

4.5.3 Diagramme de phases

Pour des interactions antiferromagnétiques ($\bar{J} = -J > 0$), le domaine de la figure 4.12 définit le polyèdre de configuration. Nous pouvons alors construire le diagramme de phases des états fondamentaux associé à ce polyèdre en utilisant la relation (4.49). Ce diagramme est représenté sur la figure 4.14.

Il est à noter que, bien que les coordonnées des points m_{BA} et m_A tendent vers le même point quand D devient grand dans le polyèdre de la figure 4.12, la zone d'existence de la phase m_{AB} dans le diagramme de phases ne dépend pas de l'épaisseur de la couche et subsiste donc quand la couche devient épaisse.

Notons également que les structures m_{BA} et m_{AB} ont une concentration égale à $1/2$. Elles apparaîtraient donc dans un diagramme de phases canonique où la concentration serait fixée à cette valeur.

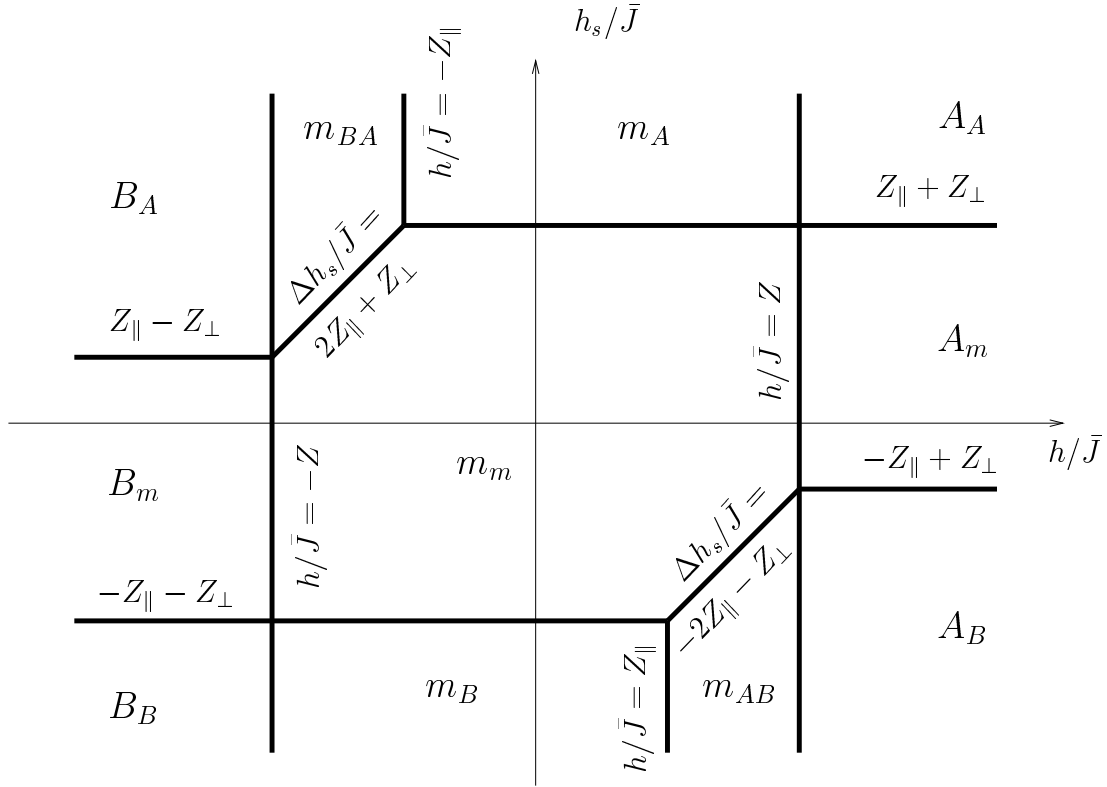


Figure 4.14 – Diagramme de phases complet pour une couche mince sur réseau carré avec des surfaces de type (01) ou sur réseau cubique simple avec des surfaces de type (001), dans le cas où les interactions sont de type antiferromagnétique ($\bar{J} = -J > 0$); Z_{\parallel} est le nombre de premiers voisins d'un atome du réseau qui sont dans le même plan (parallèle à la surface) que lui; Z_{\perp} est le nombre de premiers voisins qui sont dans le plan au-dessus; $\Delta h_s = h_s - h$.

4.6 Réseau cubique à faces centrées avec des surfaces du type (001)

4.6.1 Inégalités de tétraèdres

Nous allons utiliser les inégalités de tétraèdres déjà établies (4.29) et (4.30). Lorsque l'on fait la somme de ces inégalités sur les $2S$ tétraèdres reliant deux plans adjacents $\mathcal{P}_k, \mathcal{P}_{k+1}$, $k \in [1, D-1]$, chaque site est compté quatre fois, les paires intra-plans sont comptées une fois et les paires inter-plans deux fois, d'où

$$4S + 4 \sum_{\substack{i \in \mathcal{P}_k \\ i \in \mathcal{P}_{k+1}}} S_i + \sum_{\substack{\text{intra-}\mathcal{P}_k \\ \text{intra-}\mathcal{P}_{k+1}}} S_i S_j + 2 \sum_{\text{inter-}\mathcal{P}_k \mathcal{P}_{k+1}} S_i S_j \geq 0 \quad (4.55)$$

$$4S - 4 \sum_{\substack{i \in \mathcal{P}_k \\ i \in \mathcal{P}_{k+1}}} S_i + \sum_{\substack{\text{intra-}\mathcal{P}_k \\ \text{intra-}\mathcal{P}_{k+1}}} S_i S_j + 2 \sum_{\text{inter-}\mathcal{P}_k \mathcal{P}_{k+1}} S_i S_j \geq 0 \quad (4.56)$$

La somme de $k = 1$ à $k = D-1$ de ces équations donne

$$4S(D-1) - 8S x_s + 8SD x_v + 2S(6D-4) x_2 - \sum_{\substack{\text{intra-}\mathcal{P}_0 \\ \text{intra-}\mathcal{P}_D}} S_i S_j \geq 0 \quad (4.57)$$

$$4S(D-1) + 8S x_s - 8SD x_v + 2S(6D-4) x_2 - \sum_{\substack{\text{intra-}\mathcal{P}_0 \\ \text{intra-}\mathcal{P}_D}} S_i S_j \geq 0 \quad (4.58)$$

En ajoutant les inégalités (4.41) ou (4.42) pour les deux plans \mathcal{P}_1 et \mathcal{P}_D , nous avons

$$4D - 16 x_s + 8D x_v + 2(N_2/S) x_2 \geq 0 \quad (4.59)$$

$$4D + 16 x_s - 8D x_v + 2(N_2/S) x_2 \geq 0 \quad (4.60)$$

$$4D - 8D x_v + 2(N_2/S) x_2 \geq 0 \quad (4.61)$$

$$4D + 8D x_v + 2(N_2/S) x_2 \geq 0 \quad (4.62)$$

4.6.2 Polyèdre de configuration pour $\bar{J} = -J > 0$

Les inégalités (4.59) à (4.62) associées aux inégalités des sections précédentes permettent de construire le domaine convexe de la figure 4.15.

Les coordonnées des points nommés sur cette figure sont indiquées dans le tableau 4.5 ainsi qu'une structure correspondant à chacun des points.

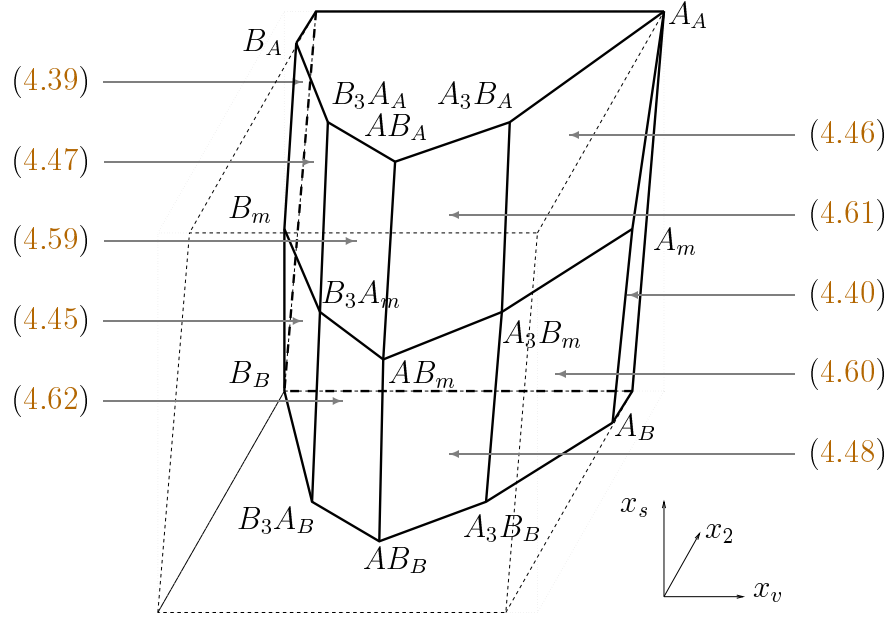


Figure 4.15 – Polyèdre de configuration pour $\bar{J} > 0$ dans le cas d'une couche mince de **crystal cubique à faces centrées** présentant des surfaces de **type** (001) (cf tableau 4.5).

Tous les points nommés étant atteints, nous avons obtenu le polyèdre de configuration pour $\bar{J} = -J > 0$.

4.6.3 Diagramme de phases

Il est alors possible de construire le diagramme de phases pour $\bar{J} = -J > 0$ de la figure. Ainsi, le problème de la recherche des états de base d'une couche mince sur un réseau cubique à faces centrées dans le cas d'interactions antiferromagnétiques entre premiers voisins est résolu.

Point	x_v	x_2	x_s	Inégalités
A_A	1	1	1	$AAAAA \cdots AAAAA$
A_3B_A	$1/2 + 1/(2D)$	$2(S/N_2)$	1	$AmAmA \cdots AmAmA$
AB_A	$1/D$	$-1/3 + (8/3)(S/N_2)$	1	$ABABA \cdots ABABA$
B_3A_A	$-1/2 + 5/(2D)$	$-2(S/N_2)$	1	$ABmBm \cdots mBmBA$
B_A	$-1 + 4/D$	$1 - 16(S/N_2)$	1	$ABBBB \cdots BBBBA$
A_m	$1 - 2/D$	$1 - 16(S/N_2)$	0	$mAAAA \cdots AAAAm$
A_3B_m	$1/2 - 1/(2D)$	$-2(S/N_2)$	0	$mAmAm \cdots mAmAm$
AB_m	0	$-1/3 - (4/3)(S/N_2)$	0	$mmmmm \cdots mmmmm$
B_3A_m	$-1/2 + 1/(2D)$	$-2(S/N_2)$	0	$mBmBm \cdots mBmBm$
B_m	$-1 + 2/D$	$1 - 16(S/N_2)$	0	$mBBBBB \cdots BBBBm$
B_B	-1	1	-1	$BBBBB \cdots BBBBB$
B_3A_B	$-1/2 - 1/(2D)$	$2(S/N_2)$	-1	$BmBmB \cdots BmBmB$
AB_B	$-1/D$	$-1/3 + (8/3)(S/N_2)$	-1	$BABAB \cdots BABAB$
A_3B_B	$+1/2 - 5/(2D)$	$-2(S/N_2)$	-1	$BAmAm \cdots mAmAB$
A_B	$1 - 4/D$	$1 - 16(S/N_2)$	-1	$BAAAA \cdots AAAAB$

Tableau 4.5 – Sommets du **polyèdre de configuration** de la figure 4.15 pour une couche mince de **cristal cubique à faces centrées** présentant des surfaces de **type** (001). Le symbole *m* désigne des plans mixtes AB, ordonnés.

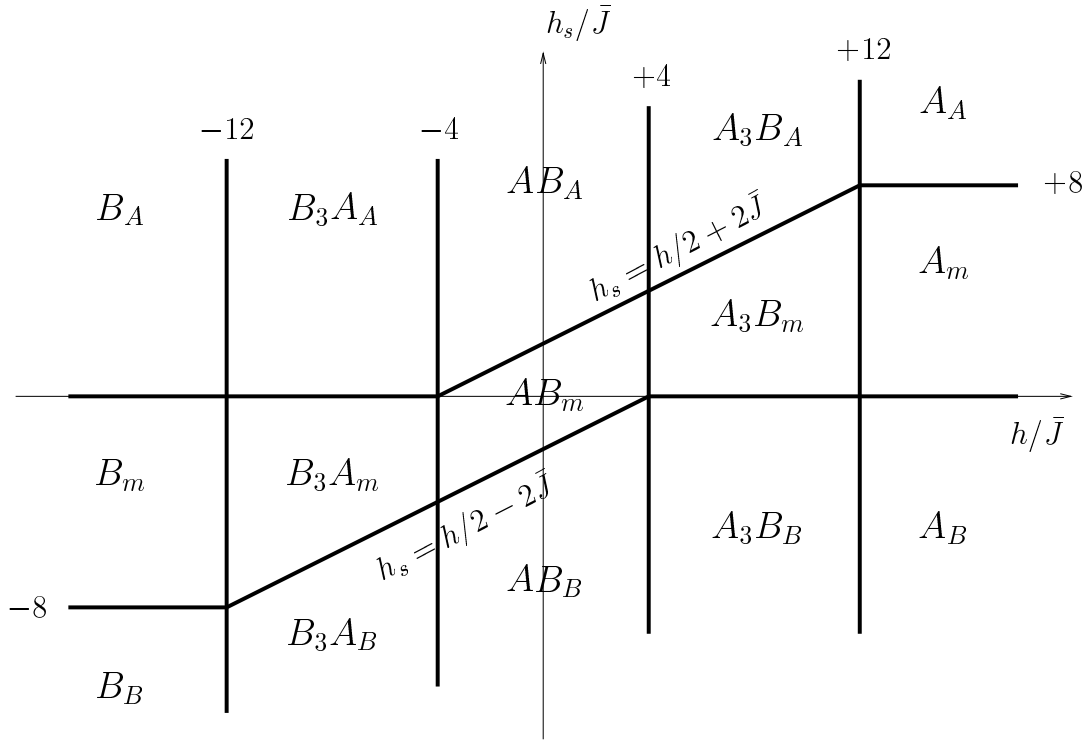


Figure 4.16 – Diagramme de phases pour une couche mince de cristal cubique à faces centrées présentant des surfaces de **type** (001), dans le cas où les interactions sont de type antiferromagnétique ($\bar{J} = -J > 0$). Le symbole *m* désigne des plans mixtes, ordonnés ; A_3B_m , par exemple, désigne une configuration de type $L1_2$ riche en A, avec des plans mixtes en surface ; AB_A désigne une configuration de type $L1_0$ se terminant par des plans A en surface.

4.7 Conclusion

Nous avons, dans ce chapitre, donné un moyen d'obtenir le diagramme de phases des états fondamentaux d'une couche mince d'alliage binaire dans un modèle d'interactions de paire. Ce résultat est d'une grande importance car il constitue la première étape d'une étude thermodynamique sur le même système.

La méthode utilisée est une extension d'une recherche adaptée au cas du volume qui consiste à définir des minorants de l'Hamiltonien et à montrer ensuite que ces minorants sont atteints par des structures particulières qui définissent donc des bornes inférieures de l'Hamiltonien.

Nous avons obtenu le diagramme de phases des états de base dans le cas de la chaîne linéaire avec conditions aux limites libres (ainsi que les systèmes bidimensionnels et tridimensionnels équivalents, comme par exemple le réseau cubique centré avec surfaces (001)), dans le cas du réseau carré avec surfaces de type (01), du réseau cubique simple avec surfaces de type (001) et finalement du réseau cubique à faces centrées avec surfaces de type (001).

Pour les autres réseaux ou les autres types de surfaces qui rentrent dans les hypothèses générales considérées dans ce chapitre (par exemple, un réseau cubique à faces centrées avec surfaces (111)), la démarche est, je pense, la même. Notons que le réseau cubique à faces centrées avec surface (110) ne rentre pas dans le cadre des hypothèses de ce chapitre car chaque plan (110) est lié à *quatre* plans par ses premiers voisins.

Dans le cas des surfaces vicinales, les sites d'un même plan étant non équivalents, il faut sûrement reprendre la méthode et faire les sommes avec le plus grand soin. Lorsque les interactions sont à plus longues portées, il devient difficile, comme dans le cas du volume, de faire les calculs. La difficulté provient du fait que l'Hamiltonien est alors une combinaison linéaire de plus de trois grandeurs et qu'il est délicat de manier des domaines convexes associés de dimension supérieure à trois et en particulier de montrer que l'on atteint bien tous les sommets d'un domaine.

Chapitre 5

Étude thermodynamique d'une couche mince sur réseau cubique à faces centrées avec surfaces de type (001)

5.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés à l'influence de la présence de surfaces libres sur les états fondamentaux d'un système. Nous poursuivons ici l'étude de ces systèmes en couches minces mais, cette fois-ci, en considérant l'évolution de leurs propriétés d'ordre ou de désordre en fonction de la température.

Cette étude numérique a été initiée par la thèse expérimentale de Sylvain Goapper [Goapper 1998] qui s'est déroulée au Commissariat à l'Énergie Atomique de Saclay dans le Service de Recherche sur les Surfaces et l'Irradiation de la Matière. Le système étudié, $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$, est *de type* Cu_3Pd , et possède en volume une transition du premier ordre d'une phase ordonnée de type $L1_2$ à basse température vers une phase désordonnée au-dessus d'une température critique. Une partie de la thèse est consacrée à l'étude de la surface vicinale (1, 1, 11) à terrasses (001) sur cet alliage, étude morphologique et chimique en surface [Barbier *et al* 1997]. Pour compléter l'étude expérimentale, nous avons décidé de modéliser le système avec des hypothèses simples (modèle sur réseau, interaction de paires, ...) afin de voir si un tel modèle reproduit les résultats expérimentaux.

Avant de pouvoir «s'attaquer» aux surfaces vicinales, il nous a paru primordial de

commencer par bien comprendre le cas des surfaces nominales (001) tout en conservant le phénomène principal en volume, c'est-à-dire une transition de phases du premier ordre, d'autant plus que peu d'études numériques ont été publiées sur ce sujet. Principalement, les références [Schweika *et al* 1990, Schweika *et al* 1996] concernent le cas d'une structure $L1_0$ en volume et les références [Kroll et Gompper 1987, Gompper et Kroll 1988], le cas d'une structure $L1_2$ en volume. Les résultats obtenus dans ces précédentes études seront rappelés et comparés aux nôtres dans les parties correspondantes.

Nous commençons par rappeler des résultats concernant l'étude en volume et plus particulièrement les domaines d'existence des phases $L1_0$ et $L1_2$ en fonction de la température. Ensuite, nous étudions l'influence des transitions en volume sur la structure des plans de surfaces en fonction des interactions mises en jeu. Nous nous intéressons au cas d'une couche mince dont la structure est $L1_0$ en volume puis à celui d'une couche mince dont la structure est $L1_2$ en volume. Nous envisageons plusieurs valeurs pour les interactions ainsi que toute une gamme de valeurs pour le champ de surface.

5.2 Étude thermodynamique en volume

Nous utilisons une description du système sur un réseau cubique faces centrées avec des interactions de paires entre premiers et seconds voisins. Il existe une littérature importante sur le calcul des diagrammes de phases dans un tel système (pour une revue des résultats, consulter [Ducastelle 1991]). Nous recalculons ici le diagramme de phases dans un cas particulier de la valeur des interactions et nous rappelons les résultats qui ont été obtenus dans la littérature pour les autres valeurs. Nous introduisons également des arguments de symétrie pour le choix des observables qui seront à nouveau utilisés dans le cas des couches minces.

5.2.1 Hamiltonien

Considérons un réseau cubique faces centrées dont les conditions aux limites sont périodiques dans les trois directions principales. Introduisons des interactions de paires entre premiers et seconds voisins sur ce réseau. En suivant les notations du chapitre 4, l'Hamiltonien s'écrit alors

$$\tilde{\mathcal{H}} = +\bar{J} \sum_{\langle i,j \rangle_1} S_i S_j - \alpha \bar{J} \sum_{\langle i,j \rangle_2} S_i S_j - h \sum_i S_i \quad (5.1)$$

avec

$$\bar{J} = + \frac{V_1^{AA} + V_1^{BB} - 2V_1^{AB}}{4} \quad (5.2)$$

$$\alpha \bar{J} = - \frac{V_2^{AA} + V_2^{BB} - 2V_2^{AB}}{4} \quad (5.3)$$

$$h = \frac{\mu_A - \mu_B}{2} - 12 \frac{V_1^{AA} - V_1^{BB}}{4} - 6 \frac{V_2^{AA} - V_2^{BB}}{4} \quad (5.4)$$

Nous allons nous restreindre dans la suite au cas $\bar{J} > 0$ qui correspond à une tendance à former des paires AB , et à $\alpha > 0$ qui permet de stabiliser les structures $L1_0$ et $L1_2$ à basse température. Ce cas ($\alpha > 0$) est appelé « sous-frustré » dans la littérature car il est alors possible de satisfaire toutes les liaisons entre seconds voisins et ce dans les structures $L1_0$ et $L1_2$.

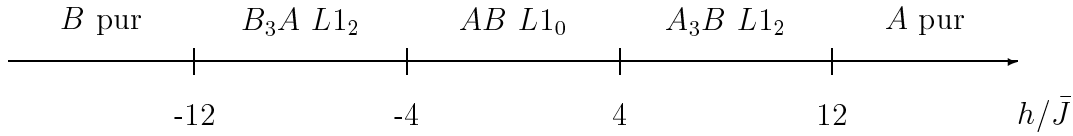
Le cas $\alpha < 0$ est dit « sur-frustré ». Les états fondamentaux sont connus exactement et dépendent de la valeur de α (voir le chapitre 4 pour obtenir des références). Il existe peu,

à ma connaissance, d'étude thermodynamique, dans ce cas. Une référence intéressante est [Diep *et al* 1986].

Quant au cas $\alpha = 0$ qui a été étudié dans le chapitre sur les états fondamentaux, il est « totalement frustré ». L'état fondamental est indéfiniment dégénéré pour certaines valeurs du champ magnétique externe [Ducastelle 1991, Finel 1987]. Concernant l'étude en température dans ce cas et en particulier la controverse concernant l'existence d'un point triple à température non nulle, voir la référence [Lebowitz *et al* 1985].

Structures à $T = 0$

L'état fondamental de l'Hamiltonien (5.1) est connu exactement (voir le chapitre 4). Nous rappelons ici les résultats. Dans le cas $\bar{J} > 0$ et $\alpha > 0$, le diagramme de phases à $T = 0$ ne dépend pas de la valeur de α et est le suivant



Dans la structure A_3B de type L_{12} , trois sous-réseaux de la figure 5.1 sont entièrement constitués d'atomes A (purs A), le dernier sous-réseau étant pur B . Il y a donc quatre variants possibles pour cette structure. Dans la structure L_{10} , deux sous-réseaux sont purs A et les deux autres sont purs B , il y a alors six variants. Ces différentes structures sont représentées sur la figure 5.2.

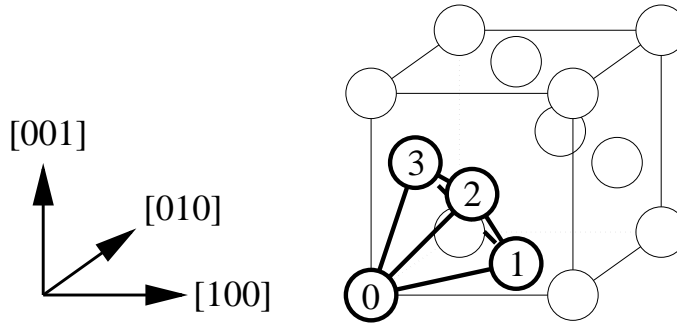


Figure 5.1 – Réseau cubique à faces centrées.

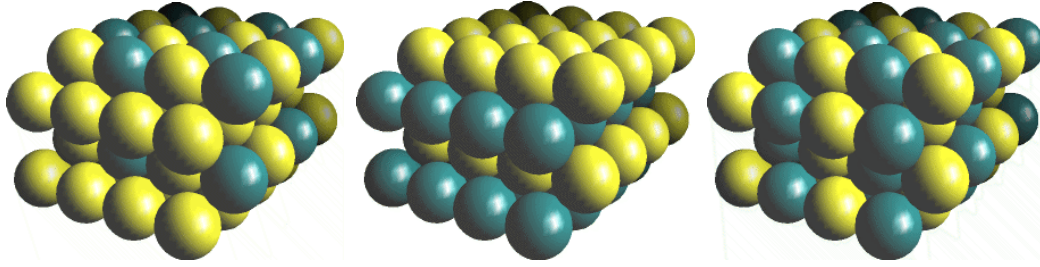


Figure 5.2 – La structure $L1_2$ (à gauche) est une succession de plans pur A et de plans mixtes ordonnés AB . La structure $L1_0$ est une succession de plans purs A et purs B . Cette succession peut se faire dans la direction $[001]$ (au milieu), dans la direction $[010]$ (à droite) ou encore dans la direction $[100]$ qui n'est pas représentée.

5.2.2 Choix des observables pour $T > 0$

Pour $T > 0$ ($\beta = 1/T$), la fonction de partition du système fini et la moyenne thermodynamique d'une observable \mathcal{O} s'écrivent

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{S_i = \pm 1\}} \exp \left[-\beta \tilde{\mathcal{H}}(\{S_i\}) \right] \quad (5.5)$$

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\{S_i\}} \mathcal{O}(\{S_i\}) \exp \left[-\beta \tilde{\mathcal{H}}(\{S_i\}) \right] \quad (5.6)$$

Pour chaque configuration intervenant dans la somme (5.6), on appelle c_0 , c_1 , c_2 et c_3 , les concentrations en atomes A sur chacun des quatre sous-réseaux 0, 1, 2 et 3 de la figure 5.1.

En utilisant des arguments généraux de symétrie basés sur le fait que les sous-réseaux sont indiscernables, on montre que la moyenne thermodynamique (5.6) des concentrations sur chaque sous-réseau est égale quelle que soit la température :

$$\langle c_0 \rangle = \langle c_1 \rangle = \langle c_2 \rangle = \langle c_3 \rangle. \quad (5.7)$$

Pour s'en convaincre dans ce cas précis, il faut procéder à des permutations circulaires des sous-réseaux. On montre alors que chaque configuration possède trois configurations similaires ayant la même énergie et des concentrations par sous-réseau permutées par rapport à la configuration initiale. Ceci donne le résultat (5.7).

Pour caractériser la structure dans le cadre de la thermodynamique, il faut donc choisir d'autres observables que les concentrations. Pour chaque configuration, nous allons donc

classer les concentrations sur chaque sous-réseau en ordre décroissant, ce qui donne $p_0 = \max(c_0, c_1, c_2, c_3)$, p_1 , p_2 et p_3 avec

$$p_0 \geq p_1 \geq p_2 \geq p_3, \quad (5.8)$$

Les arguments de symétrie précédents ne fonctionnent plus et c'est la moyenne thermodynamique $\langle p_i \rangle$ de ces grandeurs que nous allons calculer.

Paramètres d'ordre

Nous pouvons décrire l'ordre ou le désordre d'une structure à l'aide des grandeurs $\langle p_i \rangle$ précédemment définies. Nous pouvons également construire des paramètres d'ordre associés aux différentes transitions envisagées. Par exemple, pour observer une transition d'une structure de type $L1_0$ vers une structure désordonnée, il sera utile de considérer le paramètre d'ordre

$$\langle \Phi_1 \rangle = \frac{1}{2} (\langle p_0 \rangle + \langle p_1 \rangle - \langle p_2 \rangle - \langle p_3 \rangle) \quad (5.9)$$

qui vaut un pour une $L1_0$ parfaite ($\langle p_0 \rangle = \langle p_1 \rangle = 1$ et $\langle p_2 \rangle = \langle p_3 \rangle = 0$).

Dans le cas d'une structure $L1_2$, un paramètre d'ordre vectoriel à trois composantes est habituellement utilisé. Nous avons choisi ici d'étudier le paramètre d'ordre scalaire suivant

$$\langle \Phi_2 \rangle = \frac{1}{3} (\langle p_0 \rangle + \langle p_1 \rangle + \langle p_2 \rangle - 3 \langle p_3 \rangle) \quad (5.10)$$

qui revient à prendre la moyenne arithmétique des trois composantes. Dans le cas d'une structure $L1_2$ parfaite de concentration 3/4 en A ($\langle p_0 \rangle = \langle p_1 \rangle = \langle p_2 \rangle = 1$ et $\langle p_3 \rangle = 0$), ce paramètre vaut un.

Calculs Monte Carlo

Nous allons donc calculer une valeur approchée des moyennes thermodynamiques des observables (5.8) par Monte Carlo. Notre étude étant menée dans l'ensemble grand canonique, nous choisissons un algorithme classique de retournement de spin (single spin flip kinetics) dans lequel, à chaque cycle, un spin est choisi au hasard puis retourné avec la

probabilité de Metropolis $p = \min(1, \exp(-\beta\Delta E))$. La moyenne des observables est alors approchée par une moyenne arithmétique sur les configurations explorées.

La taille du système est $32[110] \times 32[\bar{1}10] \times 32[001]$, c'est-à-dire 32768 atomes. Pour des précisions sur les algorithmes Monte Carlo et les termes employés, consulter le chapitre 1.

5.2.3 Transitions pour différents α

Le paramètre α mesure l'intensité des interactions entre seconds voisins par rapport aux interactions entre premiers voisins. Plutôt que de se donner une valeur de α arbitraire, nous avons décidé de couvrir toute une gamme de valeurs. Dans le cas du volume, de telles études ont déjà été menées [Phani *et al* 1979, Phani *et al* 1980, Lebowitz *et al* 1985] et il convient ici d'en rappeler les principaux résultats car ils seront utilisés ensuite dans le cas des couches minces.

$L1_0$ – désordonné pour $h/\bar{J} = 0$

La figure 5.3 représente la variation de $\langle\Phi_1\rangle$ en fonction de la température pour $h/\bar{J} = 0$ et pour plusieurs valeurs de α . Bien que la taille du système soit finie, nous interprétons ces courbes en disant que le système *transite* d'une structure $L1_0$ à basse température à une structure désordonnée au-dessus d'une température critique. Le paramètre d'ordre étant visiblement discontinu au passage de la température critique, nous disons que la transition est du *premier ordre* dans chaque cas.

Le saut en paramètre d'ordre est de plus en plus faible lorsque α augmente. En fait, des études précédentes [Phani *et al* 1979, Phani *et al* 1980] ont montré que pour $\alpha > \alpha_c \simeq 0.3$, ce saut s'annule et la transition devient du second ordre. Ce changement d'ordre se comprend facilement car lorsque α devient «grand», ce sont les interactions entre seconds voisins qui deviennent prédominantes. Or ces interactions agissent sur les quatre sous-réseaux qui sont, eux, cubiques. La transition d'un modèle d'Ising sur réseau cubique étant du second ordre, il est normal d'obtenir ce résultat [Phani *et al* 1979, Lebowitz *et al* 1985].

Nous envisageons ici uniquement des valeurs $\alpha < \alpha_c$ pour rester dans le cadre d'une transition du premier ordre en volume.

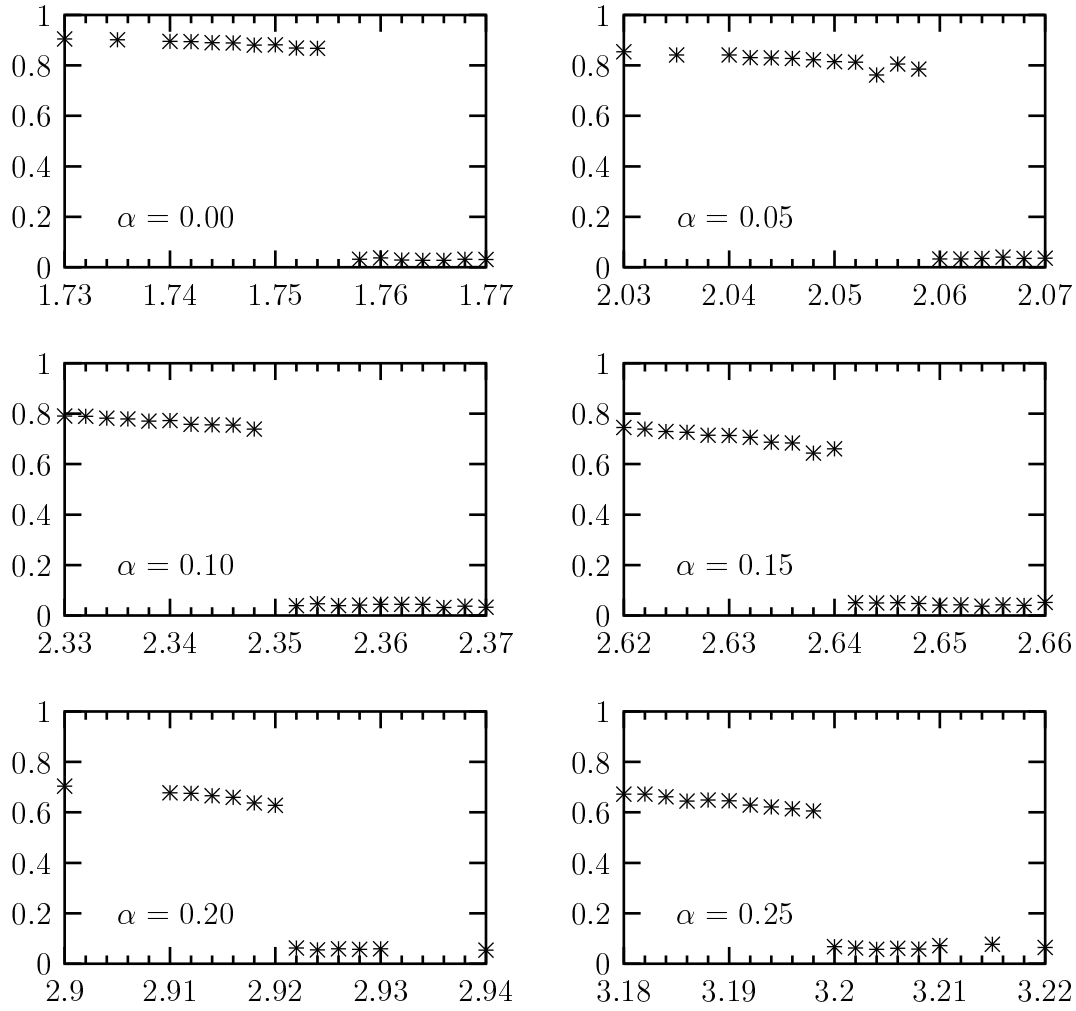


Figure 5.3 – Paramètre d'ordre $\langle \Phi_1 \rangle$ pour $h/\bar{J} = 0$ et différentes valeurs de α , en fonction de la température T/\bar{J} .

$L1_2$ – désordonné pour $h/\bar{J} = 8$

La figure 5.4 représente la variation de $\langle \Phi_2 \rangle$ en fonction de la température pour $h/\bar{J} = 8$ et différentes valeurs de α . Cette fois-ci, le système passe d'une structure $L1_2$ à une structure désordonnée. La transition est du premier ordre quelle que soit la valeur de α .

5.2.4 Diagramme de phases grand canonique pour $\alpha = 0.2$

Nous avons étudié plus particulièrement la valeur $\alpha = 0.2$. Ce choix est motivé par le fait que cette valeur semble reproduire des résultats expérimentaux corrects dans le cas

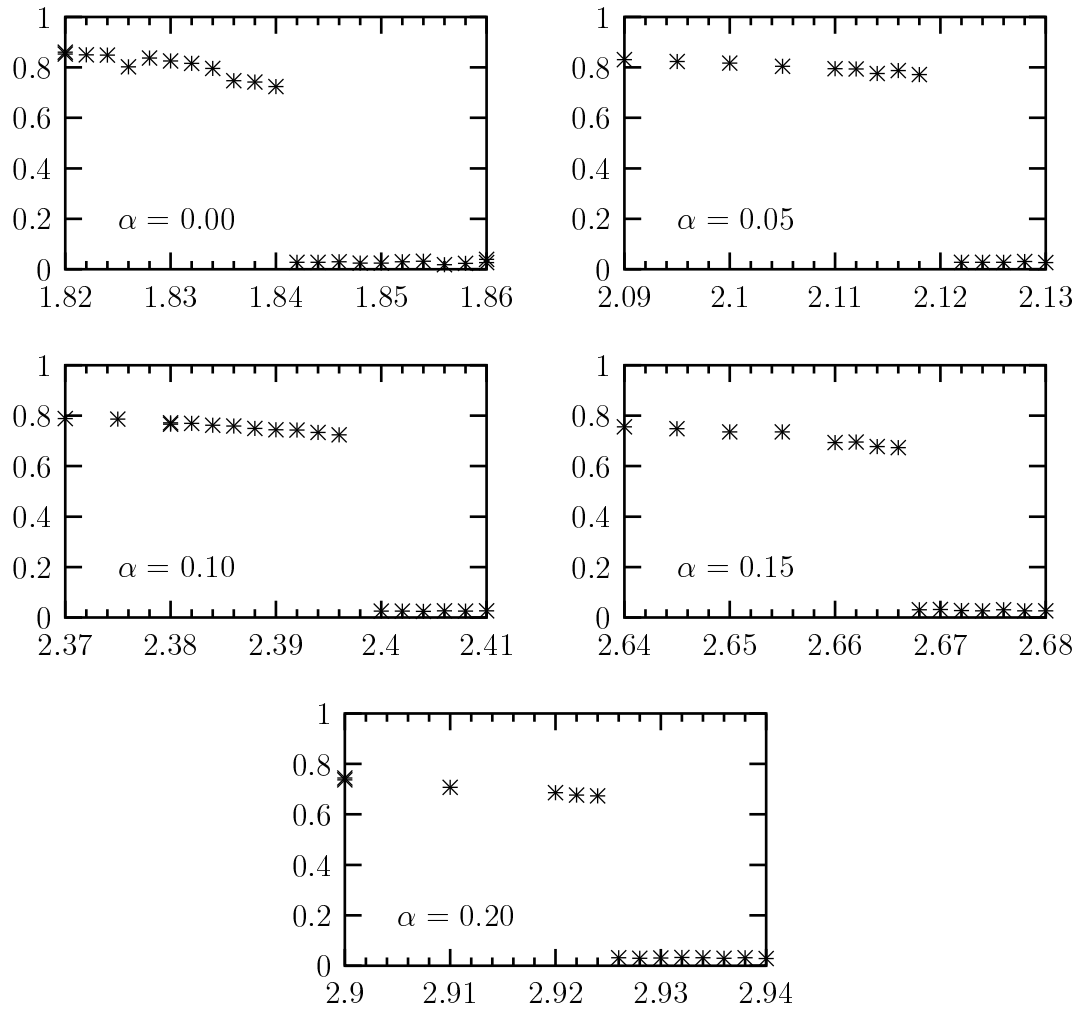


Figure 5.4 – Paramètre d'ordre $\langle \Phi_2 \rangle$ pour $h/\bar{J} = 8$ et différentes valeurs de α , en fonction de la température T/\bar{J} .

de l'alliage Cu₃-Au [Kroll et Gompper 1987, Gompper et Kroll 1988]. Ainsi, cette valeur a été utilisée lors d'études précédentes [Binder *et al* 1983, Gompper et Kroll 1988].

Nous allons maintenant faire varier le champ appliqué à température constante. Le système étant susceptible de passer par une structure $L1_0$ et par une structure $L1_2$, nous utilisons maintenant les paramètres $\langle p_i \rangle$. La figure 5.5 représente la variation de ces paramètres pour $T = 2\bar{J}$ en fonction du champ extérieur appliqué.

Nous distinguons trois zones sur cette figure. La zone $L1_0$ est caractérisé par $\langle p_0 \rangle \simeq \langle p_1 \rangle > \langle p_2 \rangle \simeq \langle p_3 \rangle$, la zone $L1_2$ par $\langle p_0 \rangle \simeq \langle p_1 \rangle \simeq \langle p_2 \rangle > \langle p_3 \rangle$ et la zone désordonnée par $\langle p_0 \rangle \simeq \langle p_1 \rangle \simeq \langle p_2 \rangle \simeq \langle p_3 \rangle$. Comme dans le cas des transitions vers une structure désor-

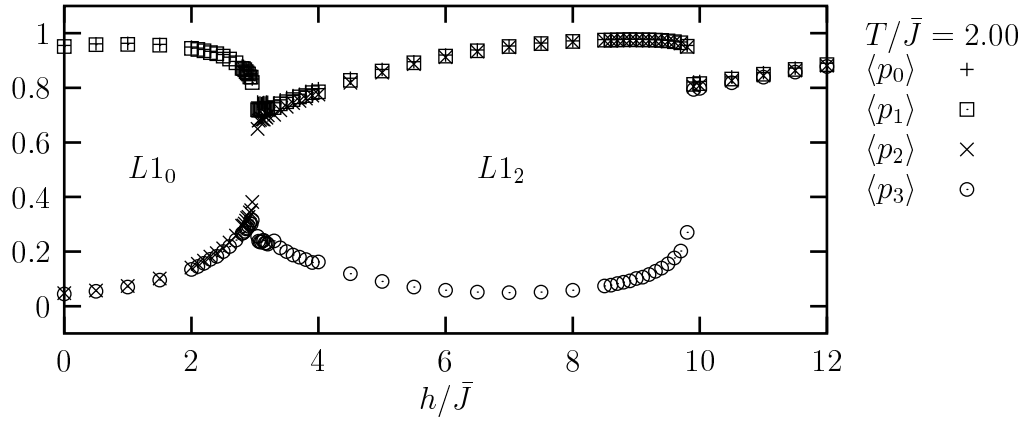


Figure 5.5 – Paramètres $\langle p_i \rangle$ pour $T/\bar{J} = 2$ en fonction du champ extérieur appliqué ($\alpha = 0.2$).

donnée, nous interprétons cette figure en disant que le système transite d'une structure à l'autre en fonction du champ. De plus, nous disons que les transitions sont du premier ordre au vu des discontinuités obtenues.

En faisant varier la température ou le champ extérieur, nous obtenons alors des courbes similaires aux précédentes. L'ensemble de ces courbes permet de tracer le diagramme de phase de la figure 5.6 qui divise l'espace (h, T) en domaines de stabilité de la phase $L1_0$, $L1_2$ et de la phase désordonnée à fort champ ou à température élevée.

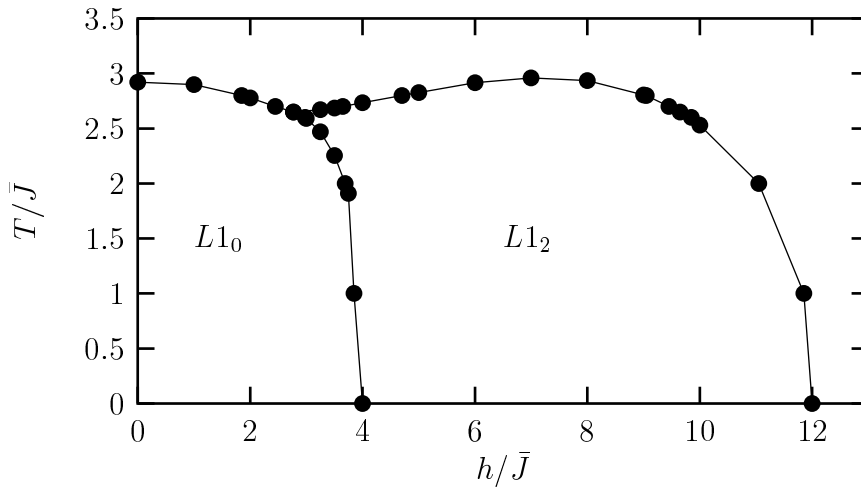


Figure 5.6 – Diagramme de phase grand canonique $(h - T)$ pour $\alpha = 0.2$.

Ce diagramme exhibe un point triple de coordonnées $h/\bar{J} \simeq 2.77, T/\bar{J} \simeq 2.65$ pour

lequel il y a coexistence des trois phases $L1_0$, $L1_2$ et désordonnée. La figure 5.7 ainsi que la figure 5.8 illustrent le comportement des grandeurs $\langle p_i \rangle$ autour de ce point triple.

Lorsque le paramètre α est supérieur à α_c précédemment défini, le point triple vient sur l'axe $h = 0$. Le diagramme de phases change alors d'aspect [Binder 1981]. Pour obtenir la ré-interprétation du diagramme de phases dans l'ensemble canonique (c, T) , consulter [Binder *et al* 1983].

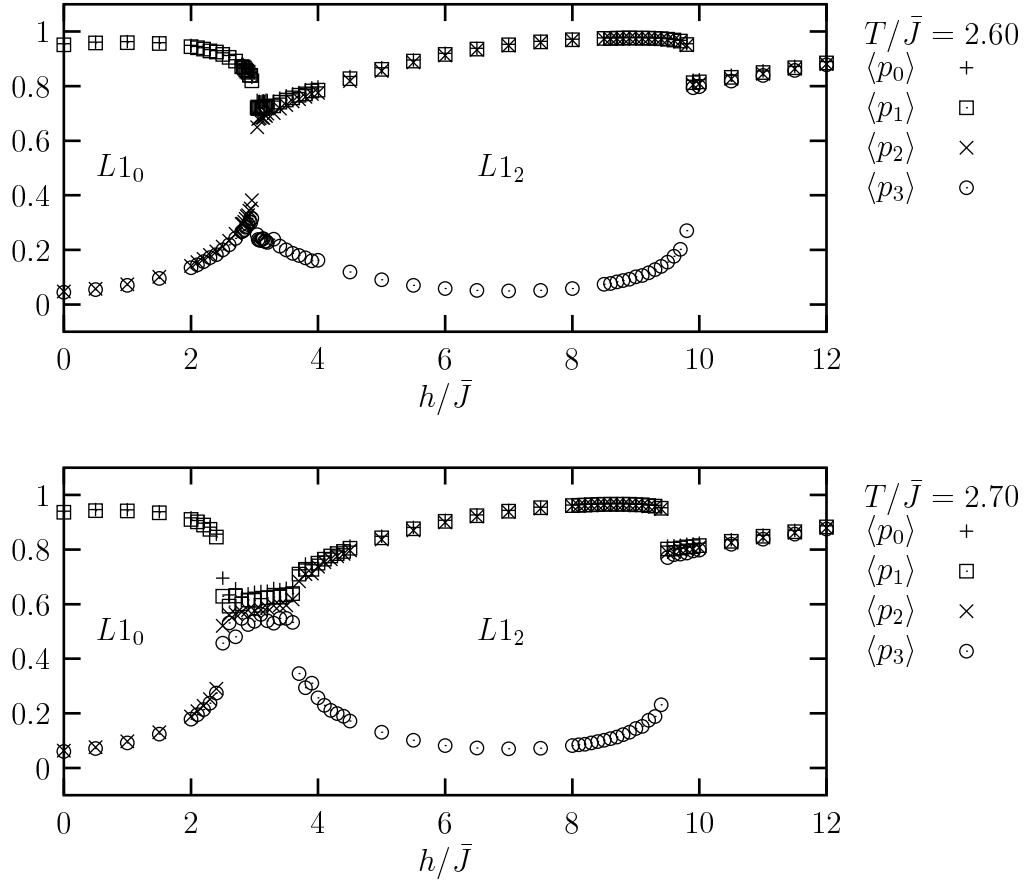


Figure 5.7 – Paramètres $\langle p_i \rangle$ en fonction de h/\bar{J} pour deux températures autour du point triple ($\alpha = 0.2$).

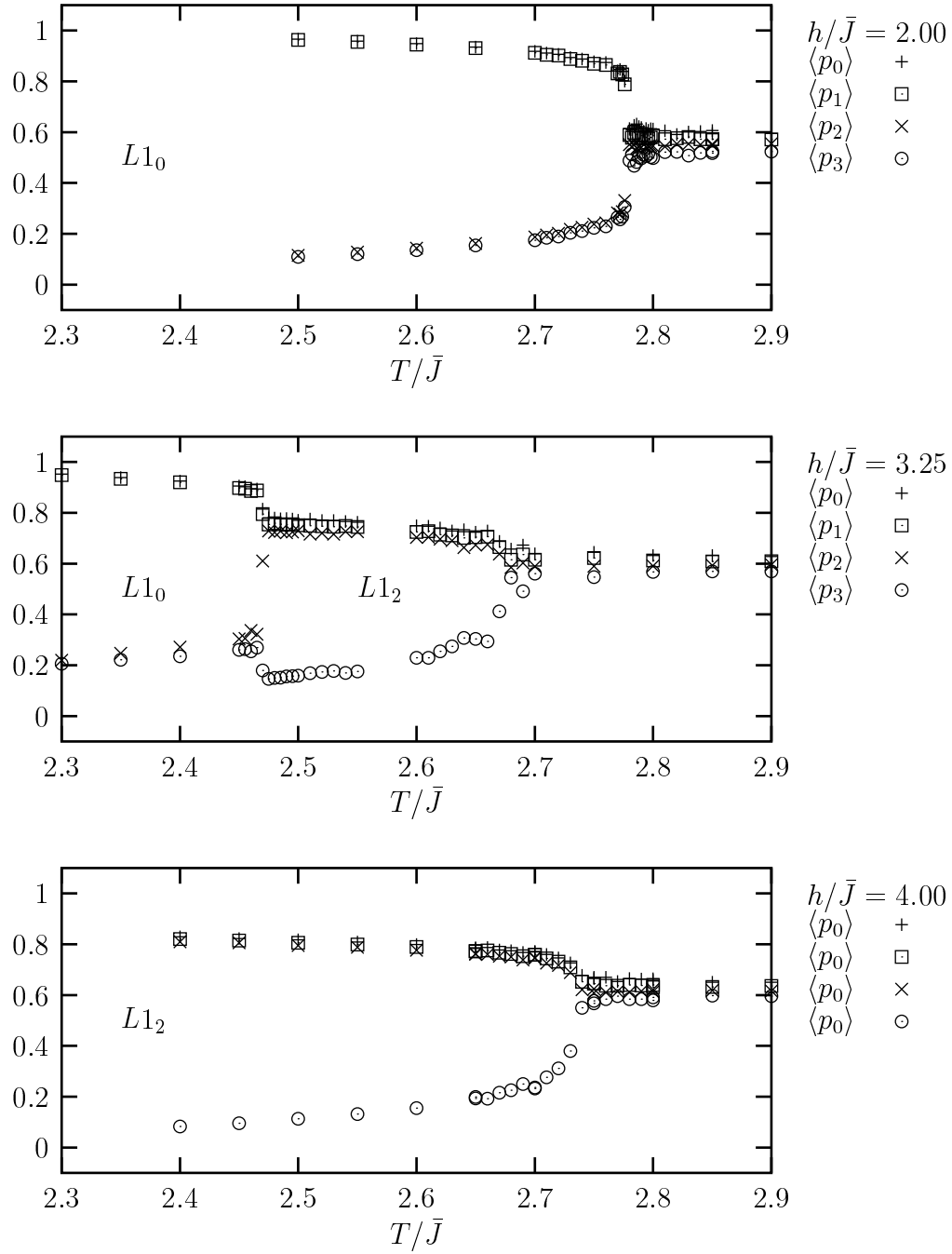
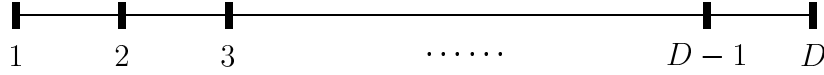


Figure 5.8 – Paramètres $\langle p_i \rangle$ en fonction de la température pour plusieurs champs autour du point triple ($\alpha = 0.2$).

5.3 Notations utiles à l'étude d'une couche mince (001)

5.3.1 Hamiltonien

Considérons maintenant une couche mince constituée d'un nombre *impair* D de plans et limitée dans la direction $[001]$ par deux surfaces nominales (001).



La contrainte de nombre impair de plans est nécessaire pour qu'il soit possible de construire les structures ordonnées décrites dans le chapitre précédent et qui ont des périodes de deux plans, tout en conservant deux surfaces libres équivalentes. Chaque plan parallèle à ces surfaces libres est un réseau carré de directions principales $[110]$ et $[\bar{1}10]$ (cf. figures 5.1 et 5.2). La taille L dans ces directions correspond à un nombre pair de mailles carrées pour que les conditions aux limites périodiques soient compatibles avec la décomposition en sous-réseau.

D'après la relation (4.7), il existe un champ local h_1 sur les sites du premier et du dernier plan (1 et D) et un champ local h_2 sur les sites du second et avant-dernier plan (2 et $D-1$). Toutefois, pour limiter le nombre de paramètres, nous allons, dans la suite, nous restreindre au cas $h_2 = h$ ce qui revient à dire que les interactions entre seconds voisins pour les deux corps purs sont égales : $V_2^{AA} = V_2^{BB}$. Il ne subsiste plus que h_1 donné par

$$h_1 = h + V_1^{AA} - V_1^{BB} \quad (5.11)$$

Si le nombre de plans est important, le comportement du système loin des surfaces doit être le même que dans le cas du volume et correspondre donc au diagramme de phases de la figure 5.6. Ainsi, la couche mince peut être ordonnée $L1_0$, ordonnée $L1_2$ ou désordonnée *en volume* suivant le champ h/\bar{J} appliqué.

Dans notre étude, nous nous sommes limités à l'étude de deux champs particuliers. Nous avons choisi $h/\bar{J} = 0$, pour étudier l'influence des surfaces sur une structure $L1_0$ en volume et $h/\bar{J} = 8$ pour une structure $L1_2$ en volume. Ce choix permet d'étudier ces deux types d'ordre chimique, mais il serait intéressant, dans la suite à donner à ce travail, de mener une étude en fonction du champ h/\bar{J} .

5.3.2 Définition des paramètres d'ordre pour $T > 0$

Chaque plan particulier est formé par l'union de deux sous-réseaux, les sous-réseaux 0 et 1 ou les sous-réseaux 2 et 3 suivant la parité du numéro correspondant à ce plan (se référer à la figure 5.1 pour la définition des sous-réseaux). Avec les mêmes arguments de symétrie que dans le cas du volume (section 5.2.1), nous pouvons montrer que les moyennes thermodynamiques des concentrations de chaque sous-réseau d'un même plan sont égales ($\langle c_0 \rangle = \langle c_1 \rangle$, $\langle c_2 \rangle = \langle c_3 \rangle$). Nous choisissons donc à nouveau de classer les concentrations configurationnelles par ordre décroissant et nous nous intéressons alors à la moyenne thermodynamique de $p_0 = \max(c_0, c_1)$, $p_1 = \min(c_0, c_1)$, $p_2 = \max(c_2, c_3)$, $p_3 = \min(c_2, c_3)$ et ceci plan par plan.

Suivant les cas, nous allons caractériser la structure par des paramètres plan par plan ou biplan par biplan.

Pour chaque plan, tout d'abord, nous pouvons calculer sa concentration $\langle c \rangle$ et un paramètre d'ordre dans le plan $\langle \Phi \rangle$ qui nous indique, dans le cas où le plan est mixte, s'il est ordonné :

$$\langle c \rangle = (\langle p_0 \rangle + \langle p_1 \rangle)/2 \text{ ou } (\langle p_2 \rangle + \langle p_3 \rangle)/2 \quad (5.12)$$

$$\langle \Phi \rangle = \langle p_0 \rangle - \langle p_1 \rangle \text{ ou } \langle p_2 \rangle - \langle p_3 \rangle \quad (5.13)$$

Quant aux biplans, nous les caractérisons par deux grandeurs, un paramètre d'ordre perpendiculaire (perpendiculaire aux plans) et un paramètre d'ordre transverse (dans le plan)

$$\langle \Phi_p \rangle = |\langle p_0 \rangle + \langle p_1 \rangle - \langle p_2 \rangle - \langle p_3 \rangle| \quad (5.14)$$

$$\langle \Phi_t \rangle = \langle p_0 \rangle - \langle p_1 \rangle + \langle p_2 \rangle - \langle p_3 \rangle \quad (5.15)$$

Le paramètre d'ordre perpendiculaire est relié à la concentration plan par plan. Il nous renseigne donc sur une ségrégation d'un élément aux surfaces, le cas échéant. Le paramètre d'ordre transverse nous renseigne sur l'ordre à l'intérieur des biplans et donc parallèlement aux surfaces.

L'ensemble de ces paramètres permet d'avoir une bonne idée de l'ordre présent dans la structure.

5.3.3 Valeur des paramètres d'ordre pour des structures parfaitement ordonnées

Pour nous familiariser avec les paramètres d'ordre précédemment définis, nous allons donner leur valeur sur les structures parfaitement ordonnées décrites dans le chapitre 4 sur les états fondamentaux.

Couche mince de structure $L1_0$ en volume

La figure 5.9 représente les configurations atomiques qui ressortent de l'étude des états fondamentaux dans le cas d'un couche mince de structure $L1_0$ en volume.

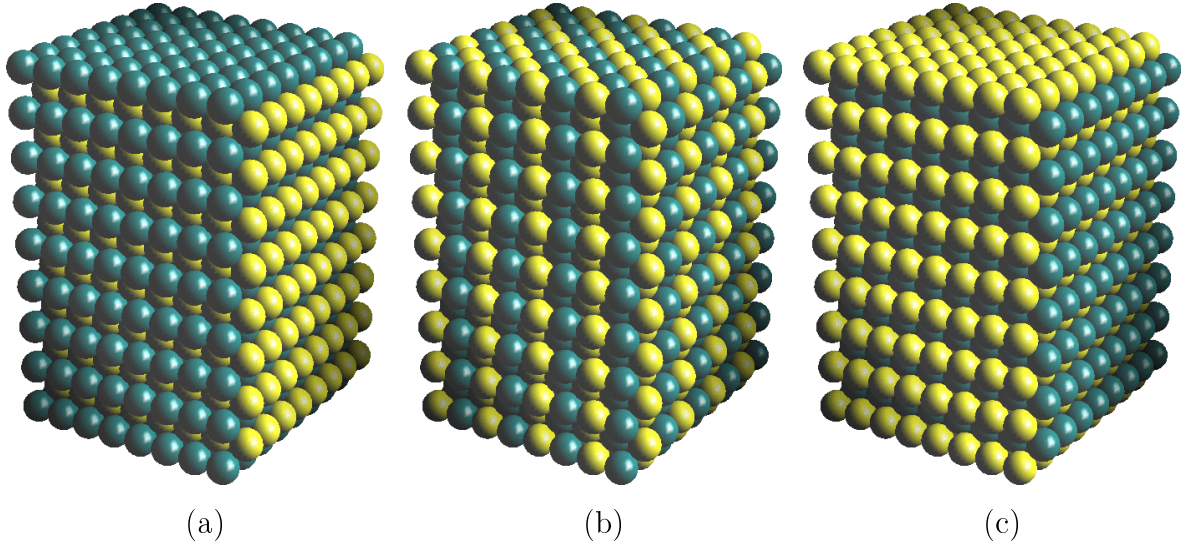


Figure 5.9 – Couches minces parfaitement ordonnées de structure $L1_0$ en volume. Dans le chapitre précédent, (figure 4.16 page 93), ces structures portent le nom AB_B en (a), AB_m en (b) et AB_A en (c).

Structure	c	Φ	Φ_p	Φ_t
AB_B	0 1 0 1 \dots	0	2	0
AB_m	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ \dots	1	0	2
AB_A	1 0 1 0 \dots	0	2	0

Tableau 5.1 – Valeur de la concentration et des paramètres d'ordre pour les structures ordonnées de la figure 5.9.

Couche mince de structure $L1_2$ en volume

La figure 5.10 représente les configurations atomiques qui ressortent de l'étude des états fondamentaux dans le cas d'un couche mince de structure $L1_2$ en volume.

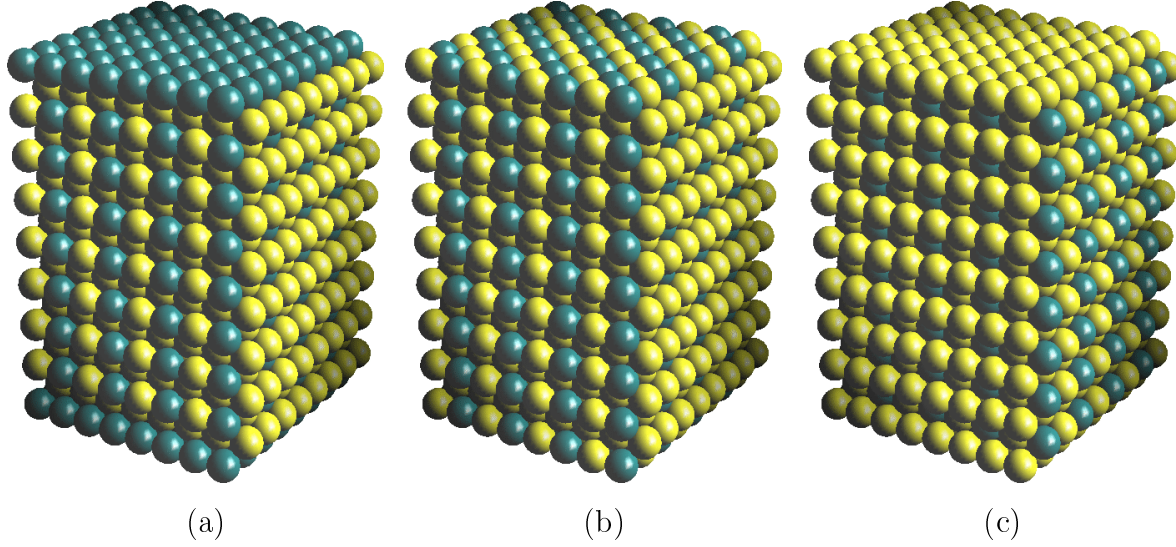


Figure 5.10 – Couches minces parfaitement ordonnées de structure $L1_2$ en volume. Dans le chapitre précédent (figure 4.16 page 93), ces structures portent le nom A_3B_B en (a), A_3B_m en (b) et A_3B_A en (c).

Structure	c	Φ	Φ_p	Φ_t
A_3B_B	$0 \ 1 \ \frac{1}{2} \ 1 \ \frac{1}{2} \ \dots$	$0 \ 0 \ 1 \ 0 \ 1 \ \dots$	$2 \ 1 \ \dots$	$0 \ 1 \ \dots$
A_3B_m	$\frac{1}{2} \ 1 \ \frac{1}{2} \ 1 \ \frac{1}{2} \ \dots$	$1 \ 0 \ 1 \ 0 \ 1 \ \dots$	$1 \ 1 \ \dots$	$1 \ 1 \ \dots$
A_3B_A	$1 \ \frac{1}{2} \ 1 \ \frac{1}{2} \ 1 \ \dots$	$0 \ 1 \ 0 \ 1 \ 0 \ \dots$	$1 \ 1 \ \dots$	$1 \ 1 \ \dots$

Tableau 5.2 – Valeur de la concentration et des paramètres d'ordre pour les structures ordonnées de la figure 5.10.

5.4 Couche mince de structure $L1_0$ en volume

5.4.1 Introduction

Le cas d'une couche mince de structure $L1_0$ en volume a été étudié précédemment dans la littérature [Schweika *et al* 1990, Schweika *et al* 1996]. Dans ces deux études, le champ extérieur appliqué est nul. Les deux valeurs de α envisagées sont : $\alpha = 0.05$ dans [Schweika *et al* 1990] et $\alpha = 0$ dans [Schweika *et al* 1996]. Enfin, le paramètre $h_1 - h = V_1^{AA} - V_1^{BB}$ est nul. Le but est de regarder le comportement des plans de surface lorsque la température varie et «traverse» la température de transition ordre-désordre du volume. Plus précisément, partant de la structure AB_m de la figure 5.9(b), on observe que les plans de surface restent ordonnés à une température supérieure à la température critique du volume et jusqu'à une température critique de surface [Schweika *et al* 1996]. Il existe donc un comportement de type «ordre induit par la surface» où l'«ordre induit» est ici un ordre de type $L1_0$ constitué de plans mixtes ordonnés sur les plans proches de la surface.

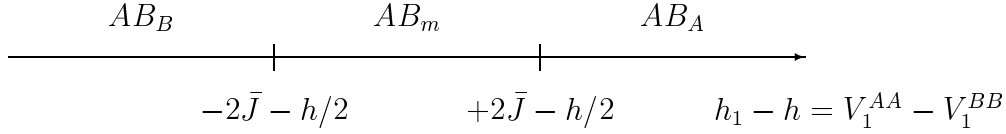
Dans notre étude, nous avons choisi également $h = 0$, mais nous envisageons plusieurs valeurs de α variant de 0 à 0.2. Nous gardons $\alpha < \alpha_c \simeq 0.3$ pour rester dans le cas d'une transition en volume du premier ordre. L'objectif principal est d'étudier le comportement en fonction de la valeur de $h_1 - h = V_1^{AA} - V_1^{BB}$ car c'est la valeur de ce paramètre qui change en fonction des éléments A et B considérés.

Nous commençons par considérer les structures à $T = 0$. Puis nous étudions une température «haute» par rapport à la température critique du volume. Ensuite, nous retrouvons les résultats des études précédentes, c'est-à-dire avec $h_1 - h = 0$ mais nous envisageons des valeurs de α différentes. Finalement, nous étudions le comportement en fonction de $h_1 - h = V_1^{AA} - V_1^{BB}$ en choisissant une température légèrement supérieure à la température critique du volume.

5.4.2 Structures à $T = 0$

Les états fondamentaux de couches minces ont été étudiés en détails dans le chapitre 4 en se limitant à une interaction entre premiers voisins. Il reste à démontrer l'existence

d'un diagramme de phases similaire à celui de la figure 4.16 dans le cas d'interactions entre seconds voisins. Néanmoins, sans pouvoir (pour le moment) démontrer que l'état fondamental du système se trouve effectivement parmi ces trois structures, il est toujours possible de calculer et comparer l'énergie respective des structures de base de la figure 4.16. Nous obtenons alors le diagramme de stabilité suivant :



Les trois structures de ce diagramme sont représentées (dans l'ordre) sur la figure 5.9. Un plan m représente un plan ordonné AB (en magnétisme, un plan antiferromagnétique). Il est en effet possible de construire un tel plan car le réseau correspondant est carré donc alterné (rappelons que le nombre de sites L dans les deux directions parallèles aux couches est pair). De plus, il est possible de construire les structures AB_B et AB_A car le nombre de plans D est impair.

Notons que dans ces trois structures, toutes les liaisons entre seconds voisins sont satisfaites.

5.4.3 $T \gg T_c$

Nous commençons par considérer une température «haute» par rapport à la température critique du massif. Dans le cas $\alpha = 0.2$, cette température est $T_c \simeq 2.921\bar{J}$ (cf. figure 5.3) et nous choisissons ici $T = 3.5\bar{J}$. Pour être compatibles avec la taille du système étudié dans le cas du volume, nous prenons une taille latérale $L = 32$. Le nombre de plans est fixé à $D = 65$. Dans tous les cas, il conviendra de vérifier sur les paramètres calculés que le comportement loin de chacune des surfaces correspond bien au comportement dans le cas du volume. Ainsi, les deux surfaces pourront être considérées comme indépendantes.

La figure 5.11 de la page 116 représente la variation des quatre paramètres définis par les relations (5.12) à (5.15), en fonction du champ de surface $h_1 - h$ d'une part et suivant la position du plan ou du biplan considéré d'autre part.

Au centre de la couche, le comportement est tel que nous l'attendions : $\langle c \rangle \simeq 0.5$ et tous les paramètres d'ordre sont nuls.

En ce qui concerne les surfaces, la concentration plan par plan montre que la concentration du premier plan passe continûment de 0 à 1 lorsque le champ de surface $h_1 - h$ passe de fort et négatif à fort et positif.

Ce premier plan influe sur la concentration des plans suivants et cet effet se propage sur quelques couches. Par exemple, lorsque le champ est fort et positif, la structure des plans de surfaces est : riche en A pour le premier plan, riche en B pour le second, riche en A pour le troisième, ... Ainsi, il se forme plusieurs couches qui ont une structure de type $L1_0$ (avec un ordre similaire aux figures 5.9(a) ou 5.9(c)) lorsque le champ de surface est fort en valeur absolue. Dans ce sens, nous pouvons dire que l'ordre $L1_0$ subsiste en surface à une température bien supérieure à la température critique en volume et que l'ordre est induit par la surface. Notons que, dans ce cas, l'ordre induit est dû à la forte ségrégation en surface d'un des éléments.

Au point $h_1 - h = 0$, point étudié dans [Schweika *et al* 1990, Schweika *et al* 1996], tous les plans (y compris les plans de surfaces) ont une concentration égale à 0.5 en accord avec des arguments de symétrie qui donnent immédiatement ce résultat. Le paramètre d'ordre plan par plan $\langle \Phi \rangle$ permet de savoir si les plans mixtes sont ordonnés ou non. Or $\langle \Phi \rangle$ est nul ce qui permet de conclure que les plans mixtes en surface (c'est-à-dire pour $h_1 - h = 0$) sont désordonnés à cette température pour $h_1 - h = 0$.

Les paramètres biplan par biplan reprennent les résultats précédemment énoncés. Le paramètre d'ordre perpendiculaire s'approche de deux pour les premiers biplans lorsque le champ de surface est fort en valeur absolue. Ceci indique une structure de type $L1_0$ par la ségrégation d'un des éléments (alternance de plans riches en A et riches en B). Quant au paramètre d'ordre transverse, il est nul et indique donc qu'au point $h_1 - h = 0$, en particulier, il n'y a pas d'ordre de type $L1_0$ (celui de la figure 5.9(b)) dans les premiers biplans à cette température.

5.4.4 Traversée de T_c pour $h_1 - h = 0$

Nous allons maintenant étudier l'influence de la transition de volume sur les plans de surface. Nous étudions en particulier le cas $h_1 - h = 0$. Nous partons donc d'une structure $L1_0$ parfaite composée uniquement de plans mixtes ordonnés AB (figure 5.9(b)) et nous augmentons la température jusqu'à ce que le volume devienne désordonné.

La figure 5.12 représente le paramètre d'ordre plan par plan défini en (5.13) lors de la traversée de T_c pour $\alpha = 0$, $\alpha = 0.05$ et $\alpha = 0.1$.

Dans tous les cas, le centre de la couche de désordonne à une température proche de la température critique du volume (voir la figure 5.3 pour s'en convaincre). Le cas $\alpha = 0$ correspond à l'étude [Schweika *et al* 1996] et le cas $\alpha = 0.05$ a été précédemment étudié dans [Schweika *et al* 1990]. Nous retrouvons bien le comportement déjà observé : quelques plans de surface restent mixtes et ordonnés à une température à laquelle le centre de la couche est désordonné. Dans le cas $\alpha = 0$, Schweika et ses collaborateurs [Schweika *et al* 1996] ont calculé que le plan de surface reste ordonné jusqu'à environ $1.896\bar{J}$ et pour $\alpha = 0.05$, cette température est estimée [Schweika *et al* 1990] à $2.107\bar{J}$.

Lorsque la valeur de α augmente, il est visible que l'ordre résiduel en surface au dessus de T_c diminue. On le voit tout d'abord avec $\alpha = 0.1$ sur la figure 5.12 mais également avec $\alpha = 0.15$ et $\alpha = 0.2$ représentés sur la figure 5.13.

Toutefois, il subsiste quand même un ordre et le comportement peut être qualifié d'«ordre induit par la surface». L'ordre induit est de type $L1_0$ mais n'est pas dû à la ségrégation d'un des éléments. Il est dû au fait que plusieurs plans de surface restent ordonnés (comme dans la figure 5.9(b)) au-dessus de la température critique de volume.

5.4.5 Étude pour $T \gtrsim T_c$

Nous allons ici compléter l'étude précédente en étudiant la variation du comportement en fonction du champ de surface. Pour ceci, nous fixons la température à une valeur légèrement supérieure à la température critique en volume et nous faisons varier le champ de surface, ce qui revient à envisager toute une gamme de valeurs pour les interactions de paires $V_1^{AA} - V_1^{BB}$.

Pour $\alpha = 0$ et $T = 1.77\bar{J} \gtrsim T_c$, la figure 5.14 de la page 119 représente la variation de la concentration et des paramètres d'ordre.

La concentration plan par plan est relativement similaire à celle de la figure 5.11. Elle montre que, dès que le champ de surface est fort en valeur absolue, il y a ségrégation en surface d'un des éléments. Cette ségrégation implique une structure alternée de plans riches A et B en surface, donc un ordre $L1_0$ induit par les surfaces.

Le paramètre d'ordre plan par plan est très différent de celui de la figure 5.11. Il est proche de 1 pour des champs de surface proches de l'intervalle $h_1 - h \in]-2\bar{J}, +2\bar{J}[$ qui est celui défini pour $T = 0$. Ceci montre que les plans de surface sont mixtes et ordonnés. Il y a donc un ordre dans les plans.

Ces résultats se retrouvent sur les paramètres d'ordre biplan par biplan. L'ordre $L1_0$ dû à la ségrégation apparaît sur le paramètre d'ordre perpendiculaire aux forts champs en valeur absolue. L'ordre $L1_0$ dans les plans parallèles à la surface apparaît sur le paramètre d'ordre transverse.

Nous concluons donc cette partie en disant que dans le cas d'une couche mince pour laquelle la structure en volume est de type $L1_0$, le comportement est de type «ordre induit par la surface» et ceci quelle que soit la valeur du champ de surface et donc des interactions $V_1^{AA} - V_1^{BB}$.

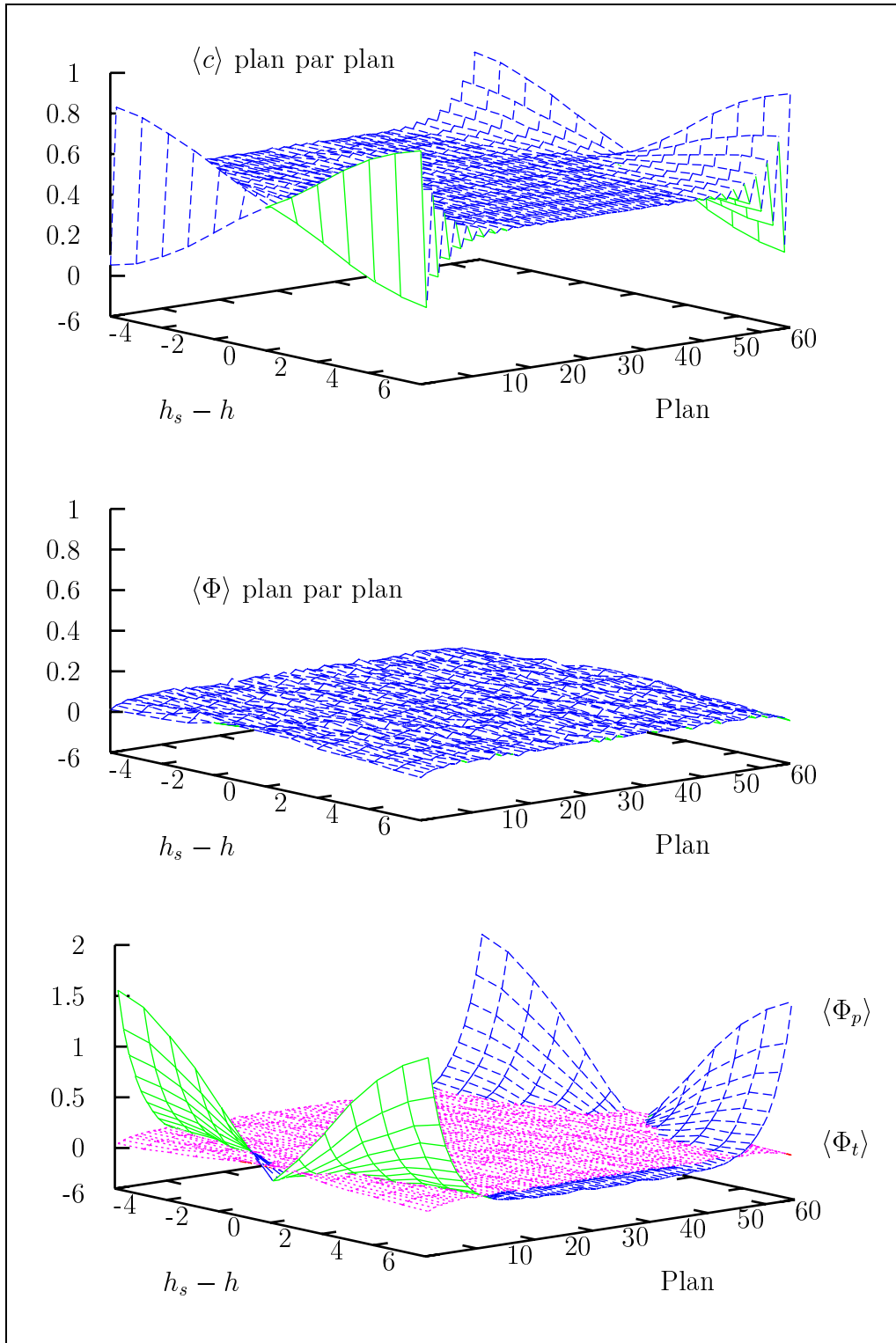


Figure 5.11 – $h = 0$, $\alpha = 0.2$ et $T = 3.5\bar{J} \gg T_c$: concentration de tous les plans (en haut), paramètre d'ordre plan par plan (au milieu) et paramètre d'ordre perpendiculaire et transverse par biplan (en bas).

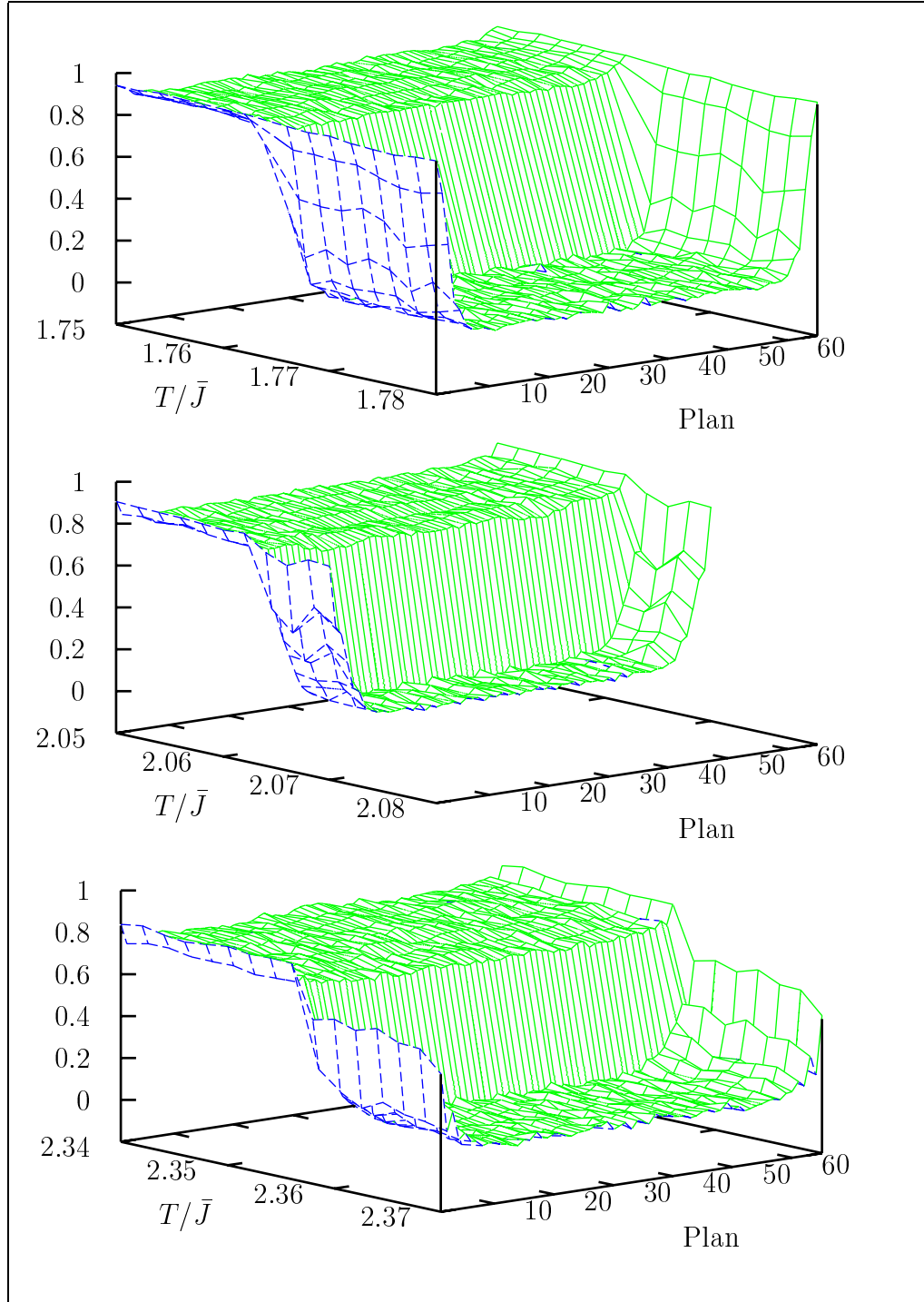


Figure 5.12 – $h = 0$ et $h_1 - h = 0$: paramètre d'ordre plan par plan lors de la traversée de la température critique de volume T_c . Les valeurs de α sont, partant du haut, 0, 0.05 et 0.1. Dans tous ces cas, les plans de surfaces présentent un ordre de type $L1_0$ avec plusieurs plans mixtes ordonnés en surface à une température supérieure à T_c .

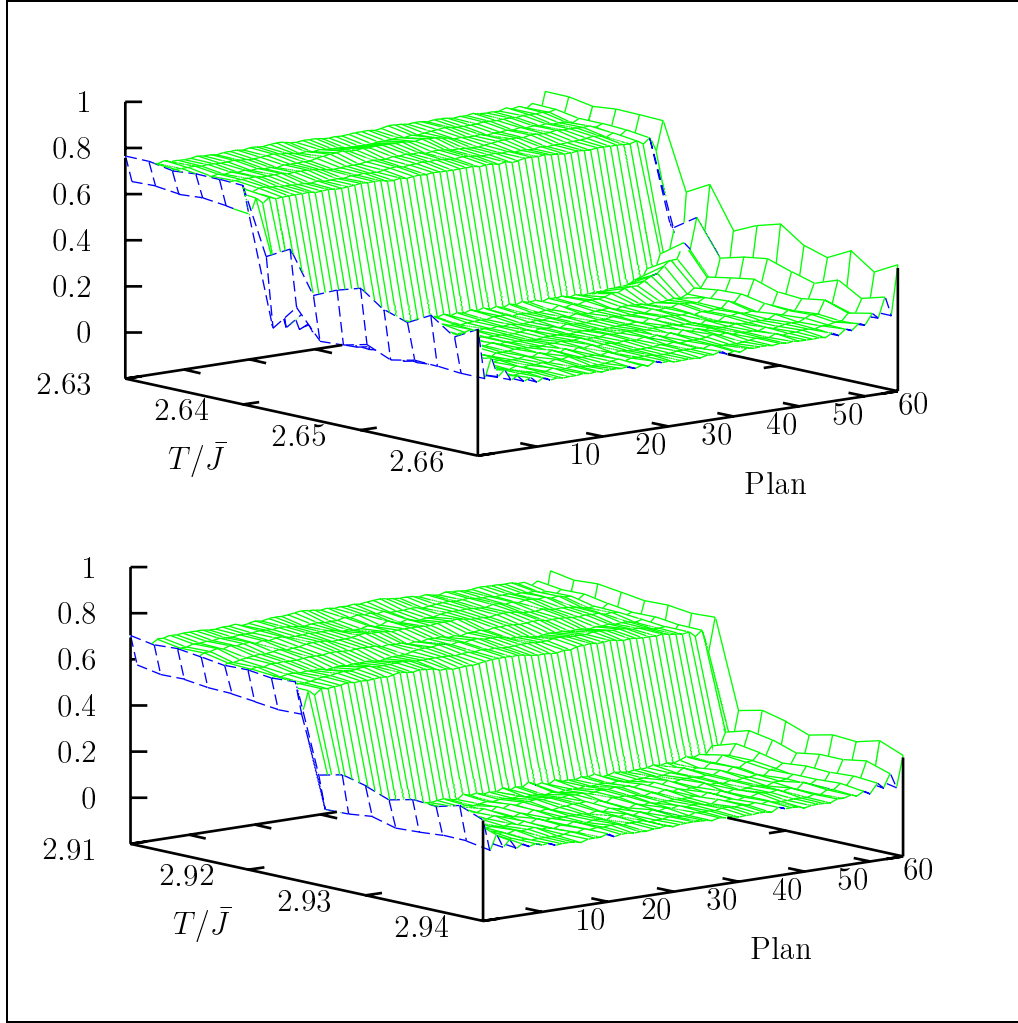


Figure 5.13 – $h = 0$ et $h_1 - h = 0$: paramètre d'ordre plan par plan lors de la traversée de la température critique de volume T_c . Les valeurs de α sont, partant du haut, 0.15 et 0.20.

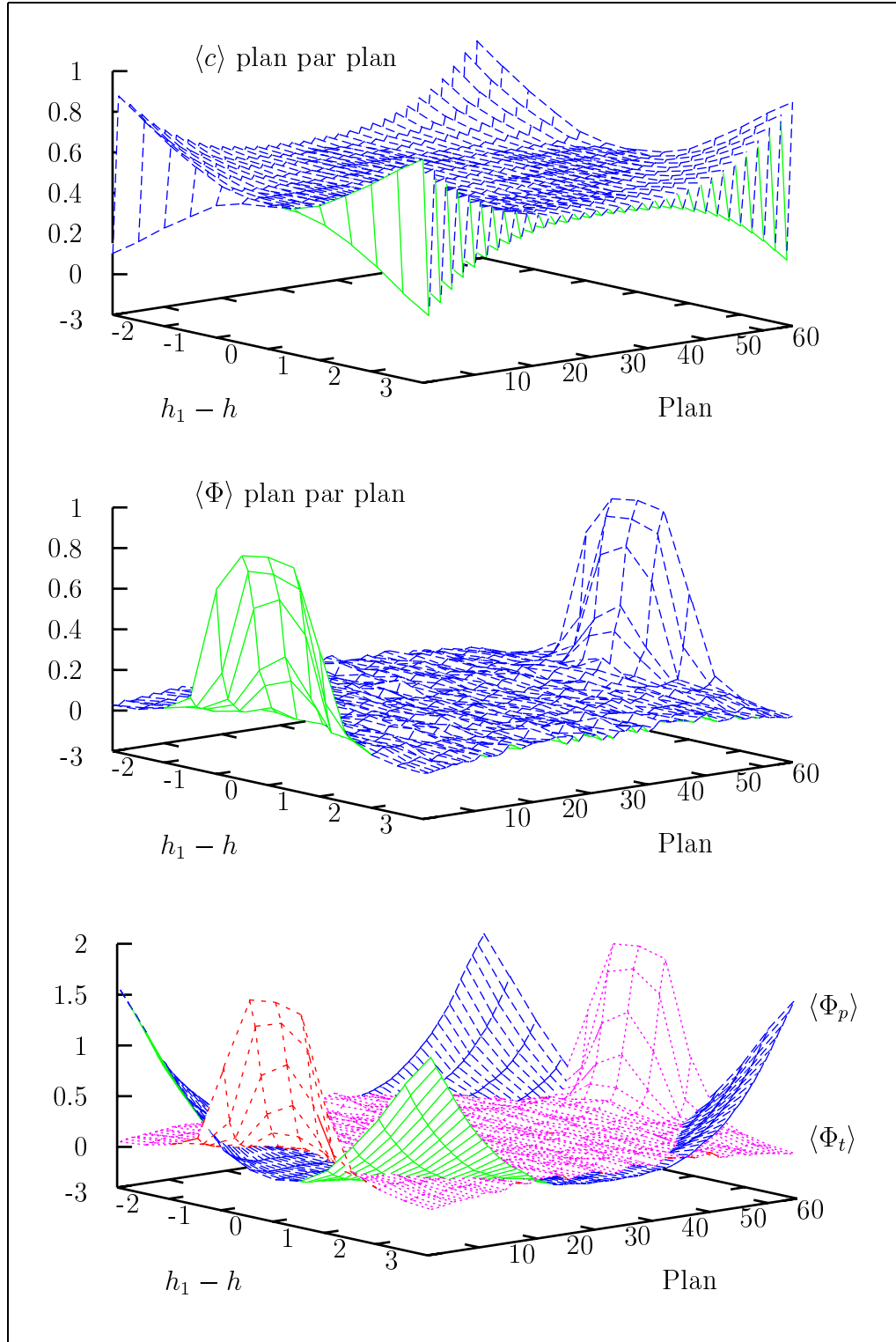
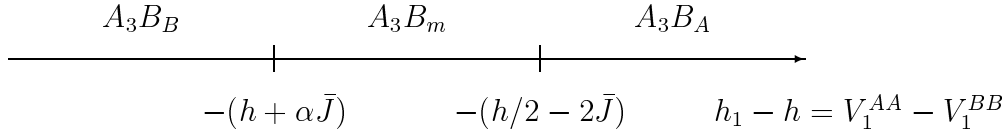


Figure 5.14 – $h = 0$, $\alpha = 0$ et $T = 1.77\bar{J} \gtrsim T_c$: concentration de tous les plans (en haut), paramètre d'ordre plan par plan (au milieu) et paramètre d'ordre d'ordre perpendiculaire et transverse par biplan (en bas).

5.5 Couche mince de structure $L1_2$ en volume

5.5.1 Structures à $T = 0$

En calculant et comparant l'énergie des différentes configurations de la figure 4.16, nous obtenons le diagramme de stabilité suivant



Les trois structures de ce diagramme sont représentées sur la figure 5.10. Dans les structures A_3B_m et A_3B_A , toutes les liaisons entre seconds voisins sont satisfaites. En revanche, dans la structure A_3B_B , il y a des liaisons entre seconds voisins non satisfaites.

5.5.2 $T \gg T_c$

Comme dans le cas d'une structure $L1_0$ en volume, nous allons envisager le cas d'une température $T \gg T_c$. Pour $h/\bar{J} = 8$ et $\alpha = 0.2$, la température critique en volume vaut $T_c \simeq 2.925\bar{J}$ (cf. figure 5.4). Nous considérons ici $T = 3.50\bar{J}$. La figure 5.17 représente la concentration plan par plan et les paramètres d'ordre biplan par biplan dans ce cas.

Lorsque le champ de surface est fort en valeur absolue, la concentration plan par plan montre une ségrégation d'un des éléments. Ainsi, le premier plan de surface passe continûment de pur B à pur A suivant que le champ de surface est grand et négatif ou grand et positif.

Ce premier influence la composition des autres plans proches de la surface. Lorsque le champ de surface est grand et négatif, le premier plan est pur B , le second pur A , le troisième a une concentration proche de 0.5 et l'effet des surfaces s'atténue. Dans le cas opposé où le champ de surface est grand et positif, il y a, sur une courte distance, une succession de plans riches en A et de plans de concentration proche de 0.5.

Ces résultats se retrouvent sur la variation de $\langle \Phi_p \rangle$, paramètre d'ordre perpendiculaire. Ainsi, pour un fort champ négatif, le premier biplan est BA ($\langle \Phi_p \rangle \simeq 2$) et a donc une structure $L1_0$ induite par la ségrégation. Le second biplan est composé d'un plan A et d'un plan à une concentration proche de 0.5, donc $\langle \Phi_p \rangle \simeq 1$. Lorsque le champ de surface

est fort et positif, le premier plan est pur A et le second est proche de $\simeq 0.5$ et donc $\langle \Phi_p \rangle \simeq 1$ également.

Pour savoir si les biplans constitués d'un plan riche en A et d'un plan de concentration proche de 0.5 possèdent un ordre à courte distance de type $L1_2$, il faut regarder le paramètre d'ordre transverse. Celui-ci est nul, ce qui montre que ces biplans sont désordonnés à cette température.

Ainsi, le seul ordre qui subsiste à cette température est le biplan $L1_0$ induit par la ségrégation en surface de l'élément B pour des champs de surface forts et négatifs.

5.5.3 Étude pour $T \gtrsim T_c$

Considérons maintenant le cas où la température est supérieure mais proche de la température critique du massif. Toujours avec $h/\bar{J} = 8$ et dans le cas $\alpha = 0.2$, la température choisie est $T = 2.93\bar{J}$. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 5.18 page 127.

La variation de la concentration plan par plan et du paramètre d'ordre perpendiculaire est relativement similaire au cas où la température est plus haute (figure 5.17). En revanche, le paramètre d'ordre transverse est très différent et montre que pour une large gamme de champs de surface, un ordre subsiste en surface.

En effet, partant d'un champ de surface fort et négatif, le premier biplan de surface a une structure de type $L1_0$ car le premier plan est pur B et le second pur A . Le second biplan a une structure $L1_2$ (on le constate car le paramètre d'ordre transverse du second biplan est non nul $\langle \Phi_t \rangle \simeq 0.8$). Cet ordre $L1_2$ disparaît peu à peu lorsque l'on rentre dans le volume.

Lorsque le champ de surface augmente (à partir de fort et négatif), la concentration du premier plan passe de 0 à 0.5 pour un champ de surface $h_1 - h \simeq -4\bar{J}$. À cette valeur, le premier biplan devient ordonné $L1_2$ ce qui est visible sur le paramètre d'ordre transverse du premier plan qui passe de 0 à $\simeq 0.8$. L'ordre n'est pas parfait, mais rappelons que la température est supérieure à T_c , donc relativement haute.

Jusqu'à cette valeur du champ de surface, nous pouvons dire qu'il subsiste un ordre dans les premiers plans de surfaces et que nous avons, comme dans le cas d'une structure $L1_0$ en volume, un comportement d'ordre induit par la surface.

Lorsque le champ de surface vérifie $h_1 - h \gtrsim 0$, la structure des biplans de surface est également de type $L1_2$ mais cette fois ci, c'est le premier plan qui est pur A et le second qui est mixte. Dans ce cas, l'ordre subsiste donc également au dessus de T_c .

Pour des champs de surface proches de $h_1 - h = -2\bar{J}$, le comportement est différent. Le paramètre d'ordre transverse est nul. Il semble donc que la surface ne présente pas d'ordre à la température envisagée. C'est donc dans ce domaine de champs de surface qu'il faut poursuivre plus en avant l'étude pour voir à quelle température se désordonne la surface. C'est le but de la prochaine section dans laquelle nous étudions la traversée de la température critique du volume pour des champs de surface proches de $h_1 - h = -2\bar{J}$.

La figure 5.19 page 128 représente le même type de courbe dans le cas $\alpha = 0$. La température choisie est $T = 1.85\bar{J}$. Les conclusions sont similaires et il est visible que l'ordre est beaucoup plus prononcé que pour $\alpha = 0.2$.

5.5.4 Traversée de T_c pour quelques champs de surfaces

Nous allons poursuivre l'étude précédente en regardant à quel moment se désordonnent les plans de surface lorsque le champ de surface est proche de la zone « critique » $h_1 - h = -2\bar{J}$. Nous allons montrer que plusieurs comportements sont possibles contrairement au cas où la structure est $L1_0$ en volume.

Dans ces études, nous partons d'une structure A_3B_A (figure 5.10(c)) lorsque le champ de surface vérifie $h_1 - h > -2\bar{J}$ et d'une structure A_3B_m (figure 5.10(b)) lorsque $h_1 - h < -2\bar{J}$. Nous augmentons alors la température jusqu'à ce que le volume devienne désordonné.

$$h_1 - h = 0$$

La figure 5.20 de la page 129 représente la concentration plan par plan ainsi que les paramètres d'ordre biplan par biplan pour $h_1 - h = 0$.

Ce cas est relativement similaire au cas équivalent avec une structure $L1_0$ en volume (figure 5.13). La ségrégation de surface en élément A visible sur la concentration plan par plan induit une succession de plans riches en A et mixtes en surface, d'où la forme du paramètre d'ordre perpendiculaire par biplan.

Pour savoir si les biplans constitués d'un plan riche en A et d'un plan mixte sont ordonnés, par exemple le premier biplan, il faut regarder le paramètre d'ordre transverse. Celui-ci est non nul au-dessus de la transition, donc il reste un ordre résiduel de type $L1_2$ induit par les surfaces.

$$h_1 - h = -\bar{J}$$

Le comportement pour $h_1 - h = -\bar{J}$ est différent (*cf.* figure 5.21 page 130).

Le paramètre d'ordre perpendiculaire présente deux concavités différentes suivant que la température est inférieure ou supérieure à la température critique du volume. Au-dessus de la température critique, il y a toujours une forte ségrégation en A .

Pourtant, le paramètre d'ordre transverse est nul au-dessus de T_c ce qui montre qu'il n'y a plus d'ordre $L1_2$. En fait, ce paramètre d'ordre s'est annulé à T_c . Plus précisément, la transition ordre-désordre *à la surface* s'est faite de manière discontinue comme dans le cas du volume (saut en paramètre d'ordre transverse).

À une température légèrement inférieure à T_c (figure 5.15), le paramètre d'ordre transverse est plus petit pour les biplans proches de la surface que pour les biplans du volume. Autrement dit, le saut en paramètre d'ordre transverse est moins important en surface qu'en volume. Nous disons alors que la surface *induit du désordre* par rapport au comportement du volume.

$$h_1 - h = -1.9\bar{J}$$

Nous avons également étudié le cas $h_1 - h = -1.9\bar{J}$, très proche du point critique $h_1 - h = -2\bar{J}$. Pour cette valeur, nous avons pris un nombre de plans plus important ($D = 129$) car l'influence des surfaces se fait ressentir très profondément dans la couche mince. Les résultats sont indiqués sur la figure 5.22 de la page 131.

Le comportement est différent des deux précédents. La variation du paramètre d'ordre transverse est la plus spectaculaire. En effet, au niveau des biplans de surface, celui-ci s'annule de manière continue en approchant T_c «par le bas». Très près de la transition, il y a toute une couche de surface complètement désordonnée tandis que les biplans de

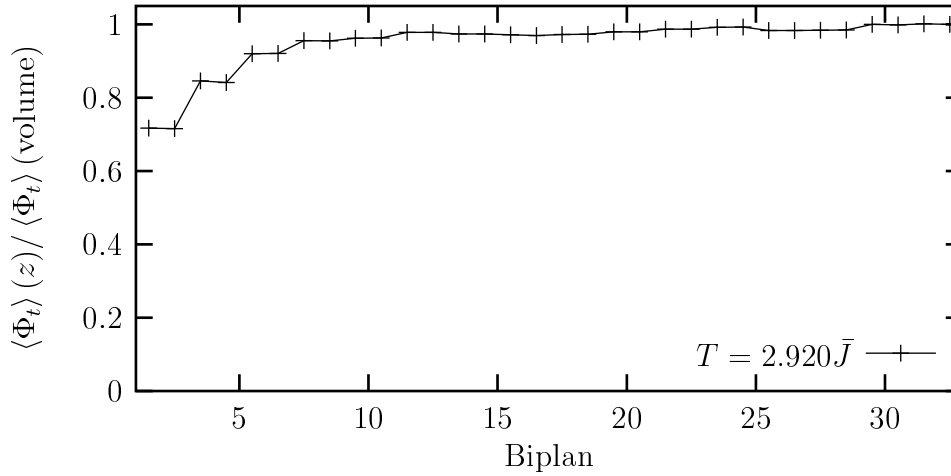


Figure 5.15 – $h = 8\bar{J}$, $\alpha = 0.2$ et $h_1 - h = -\bar{J}$: Variation du paramètre d'ordre transverse à partir de la surface jusqu'au centre de la couche mince pour une température légèrement inférieure à $T_c \simeq 2.925\bar{J}$.

volume sont encore ordonnés (voir également la figure 5.16 ci-après). Ainsi, il existe une interface ordre-désordre de largeur ξ et située à une distance Λ de la surface.

Lorsque la température s'approche de plus en plus près de la température critique en volume, on s'attend à ce que la distance Λ diverge alors que la longueur ξ doit tendre vers une valeur finie, correspondant à la longueur de corrélation dans le volume [Dosch *et al* 1988, Dosch *et al* 1991]. Dans ce cas, nous parlerons de *mouillage* du volume par la surface.

Il reste, dans la suite de ce travail, à mesurer ces deux distances pour des températures de plus en plus proches de la température critique de volume. Cela devient très difficile car il faut prendre un nombre de plans de plus en plus important au fur et à mesure que l'on s'approche de la transition.

Notons que ce mouillage semble être observé sur des surfaces (001) d'alliage ordonné Cu_3Au [Dosch *et al* 1988, Dosch *et al* 1991]. Ce phénomène n'est pourtant pas réservé aux surfaces mais existe également dans le cas d'interface [Ricolleau *et al* 1992].

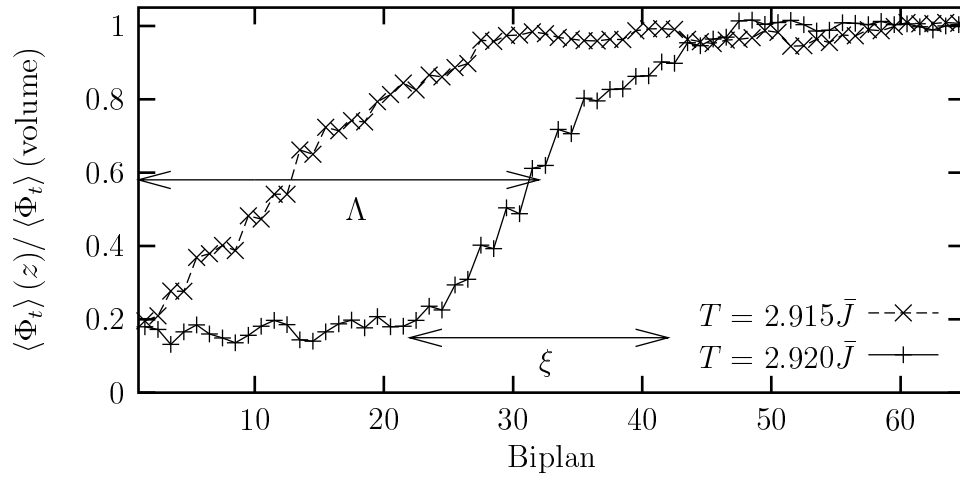


Figure 5.16 – $h = 8\bar{J}$, $\alpha = 0.2$ et $h_1 - h = -1.9\bar{J}$: Variation du paramètre d'ordre transverse à partir de la surface jusqu'au centre de la couche mince pour des températures légèrement inférieures à $T_c \simeq 2.925\bar{J}$.

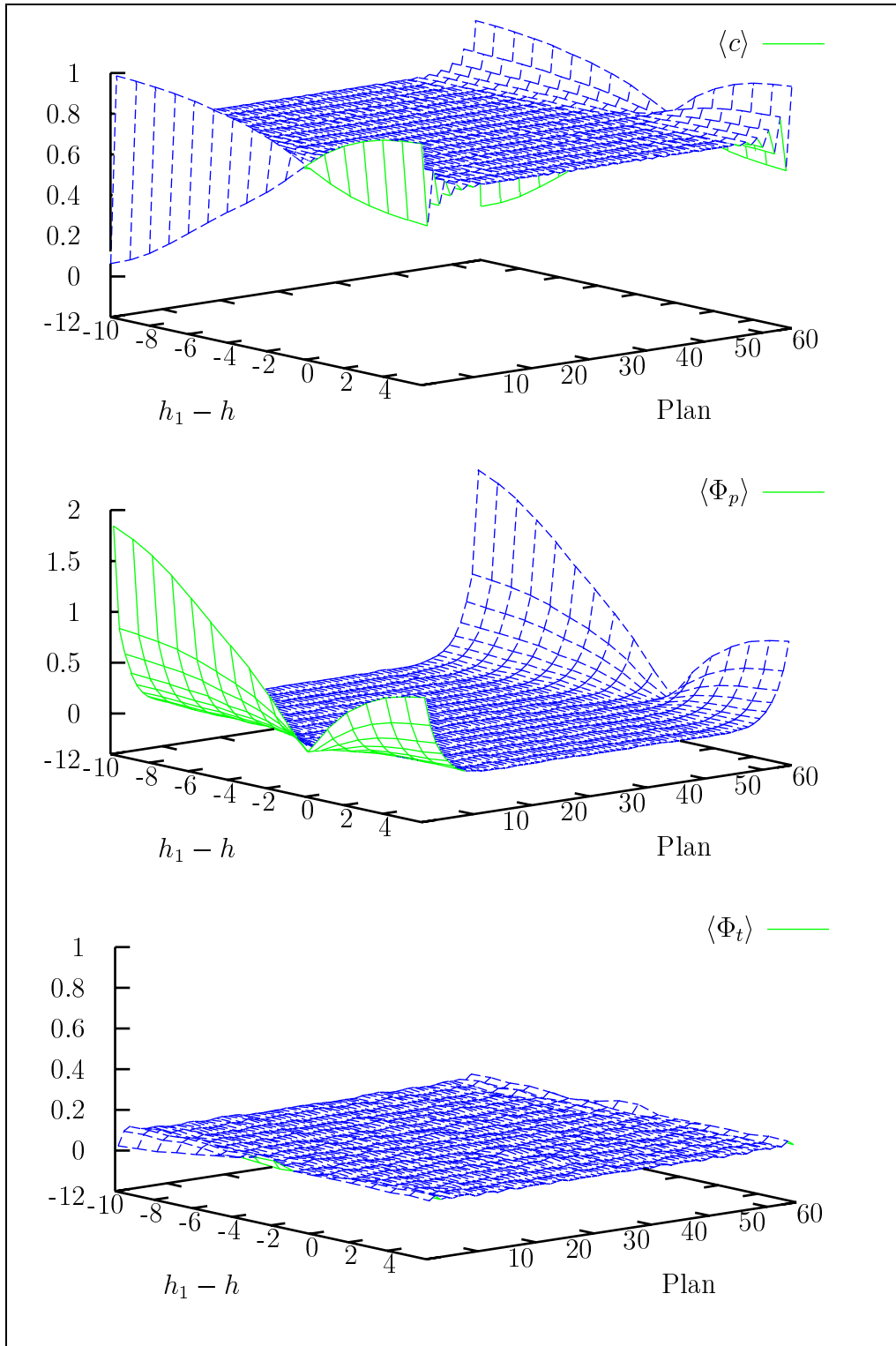


Figure 5.17 – $h/\bar{J} = 8$, $\alpha = 0.2$ et $T = 3.5\bar{J} \gg T_c$: concentration de tous les plans (en haut), paramètre d'ordre perpendiculaire par biplan (au milieu) et paramètre d'ordre transverse par biplan (en bas).

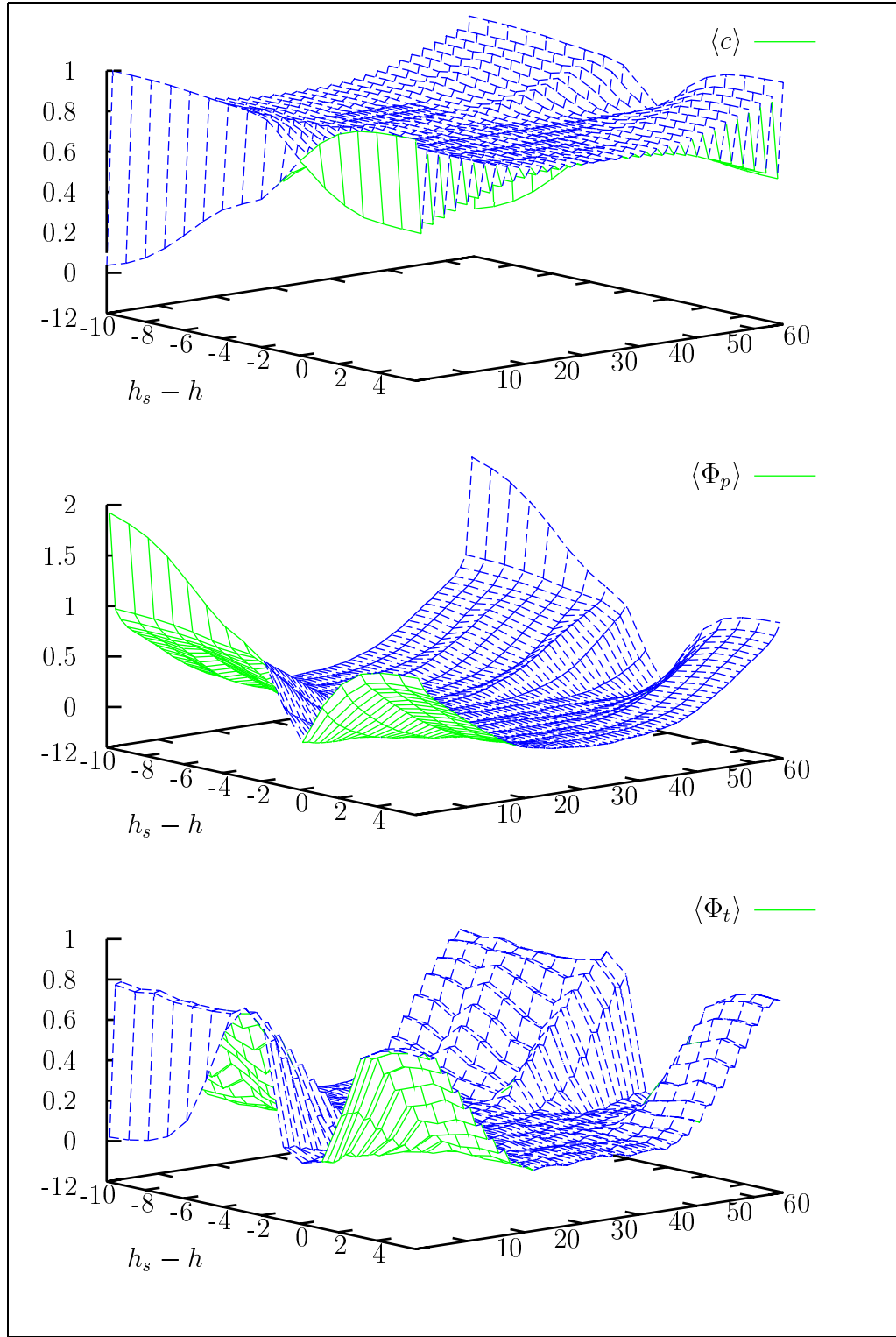


Figure 5.18 – $h = 8\bar{J}$, $\alpha = 0.2$ et $T = 2.93\bar{J} \gtrsim T_c$: concentration de tous les plans (en haut), paramètre d'ordre perpendiculaire par biplan (au milieu) et paramètre d'ordre transverse par biplan (en bas).

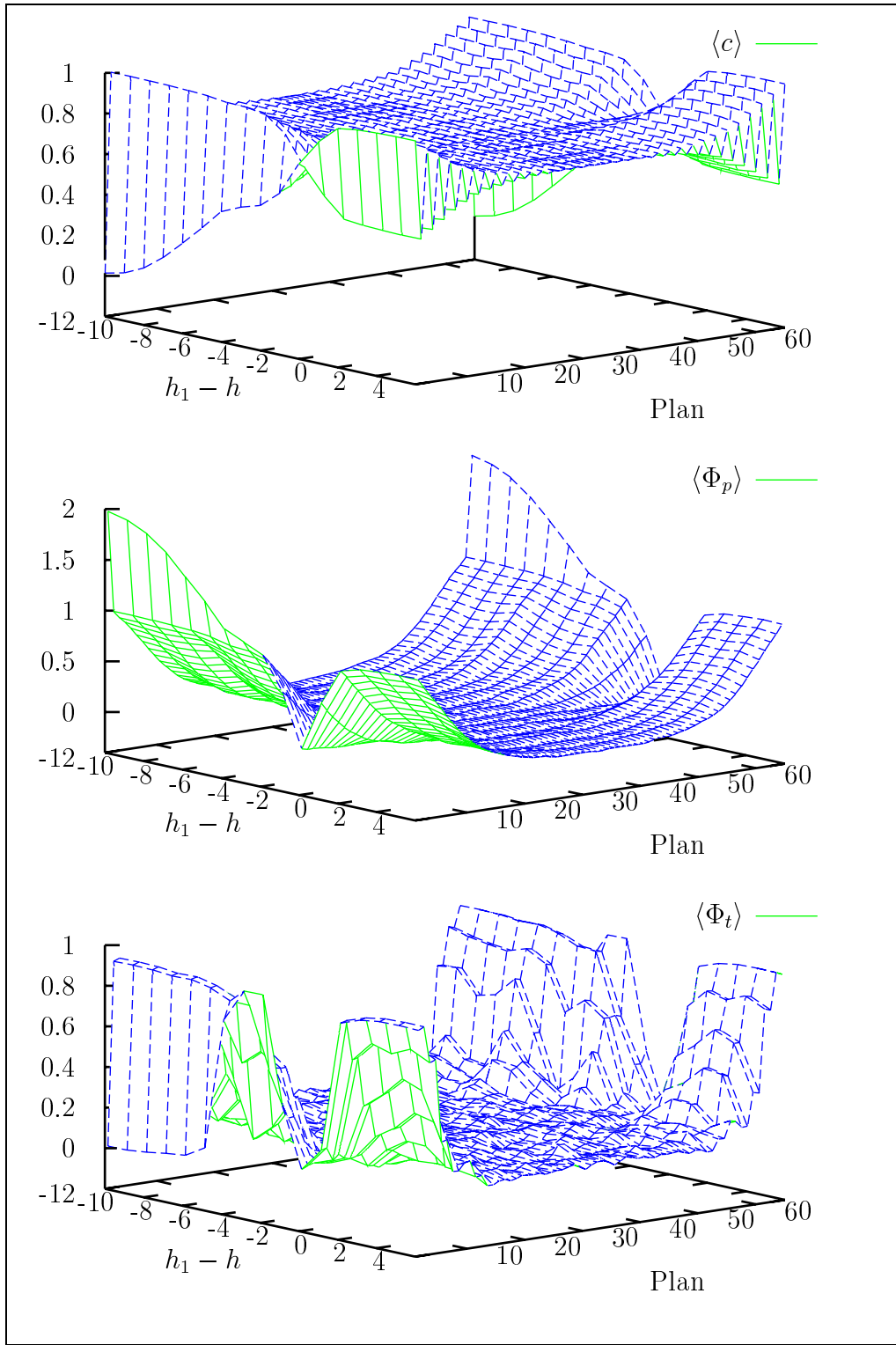


Figure 5.19 – $h = 8\bar{J}$, $\alpha = 0$ et $T = 1.85\bar{J} \gtrsim T_c$: concentration de tous les plans (en haut), paramètre d'ordre perpendiculaire par biplan (au milieu) et paramètre d'ordre transverse par biplan (en bas).

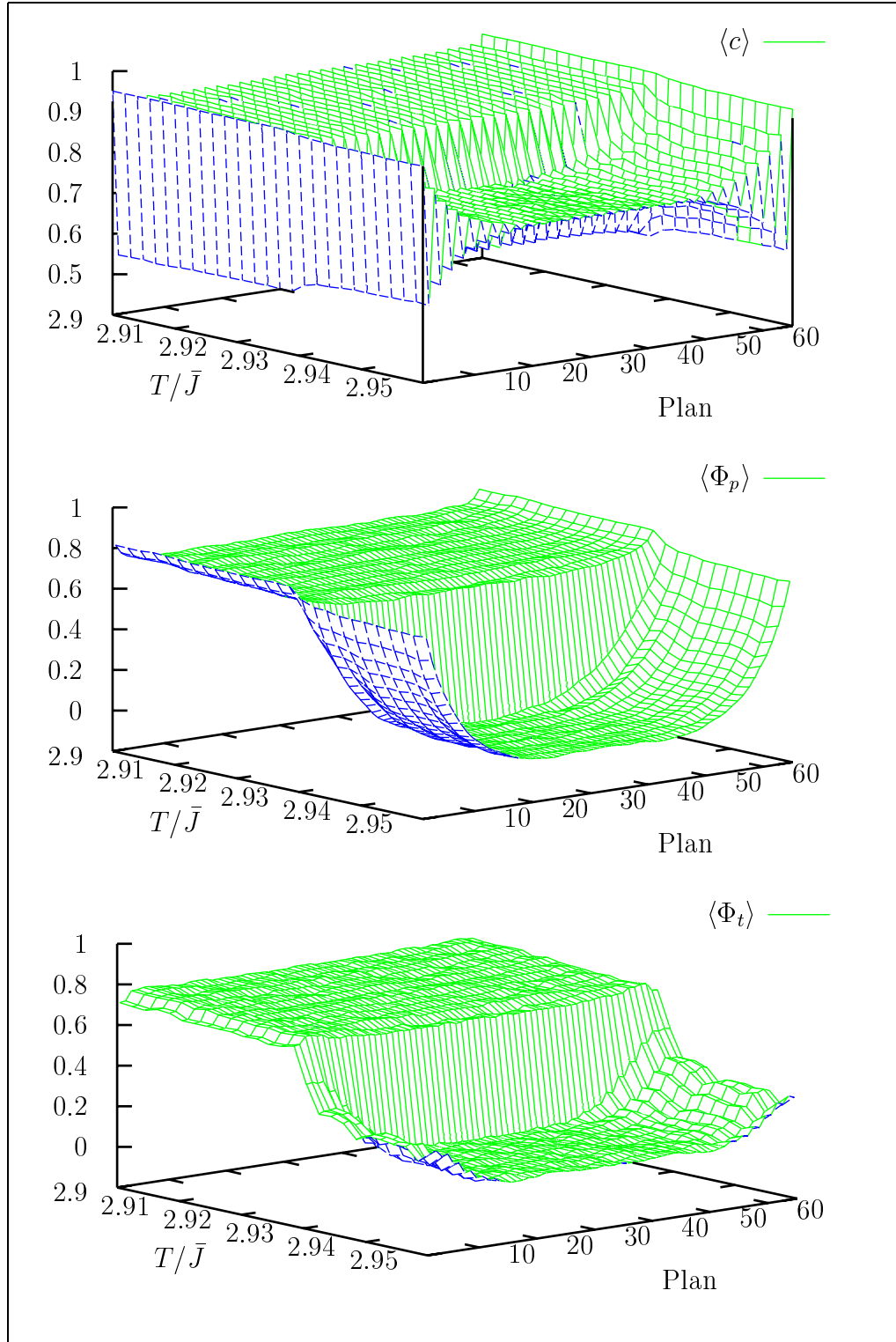


Figure 5.20 – $h = 8\bar{J}$, $\alpha = 0.2$ et $h_1 - h = 0$: concentration de tous les plans (en haut), paramètre d'ordre perpendiculaire par biplan (au milieu) et paramètre d'ordre transverse par biplan (en bas).

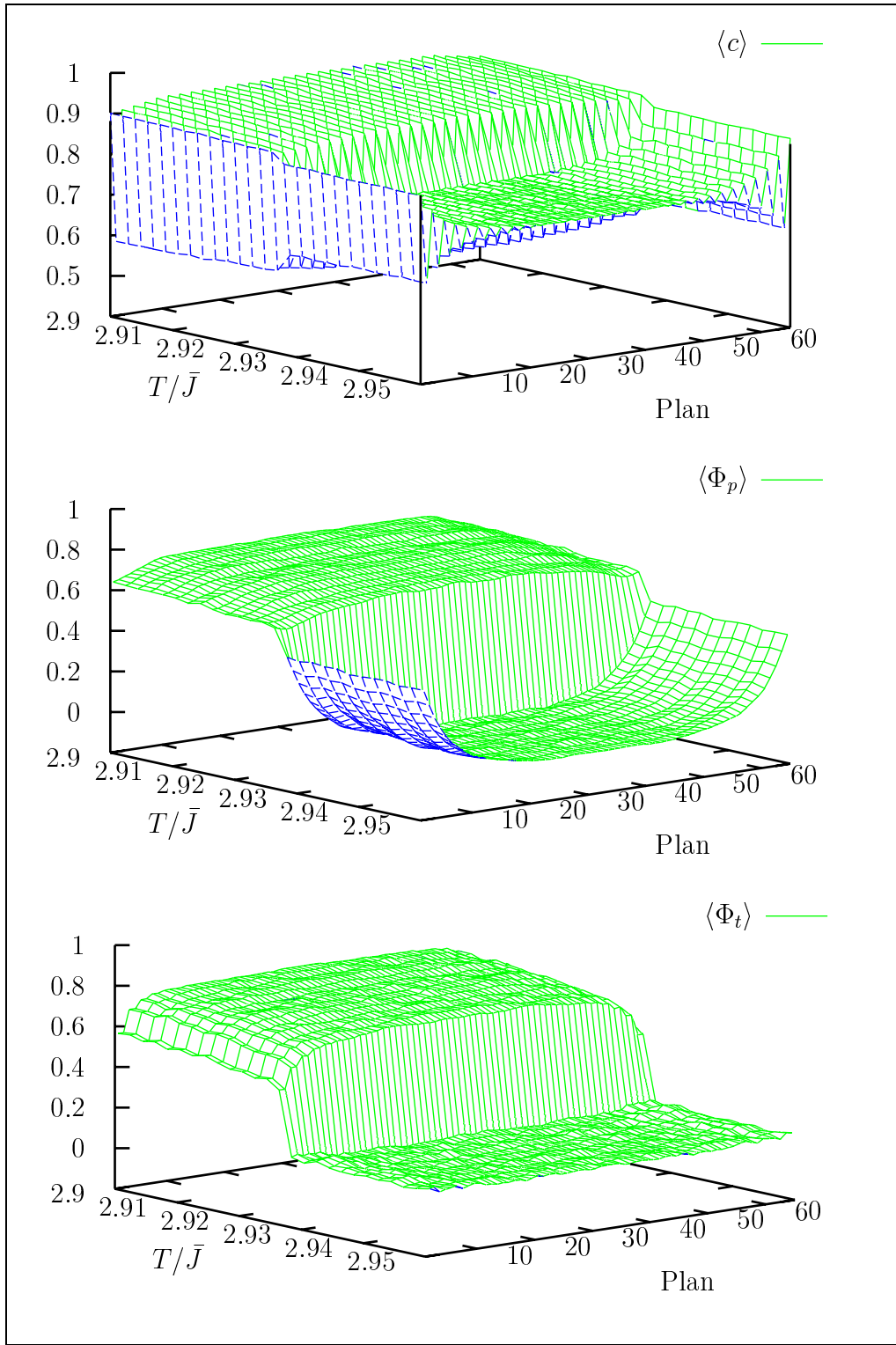


Figure 5.21 – $h = 8\bar{J}$, $\alpha = 0.2$ et $h_1 - h = -\bar{J}$: concentration de tous les plans (en haut), paramètre d'ordre perpendiculaire par biplan (au milieu) et paramètre d'ordre transverse par biplan (en bas).

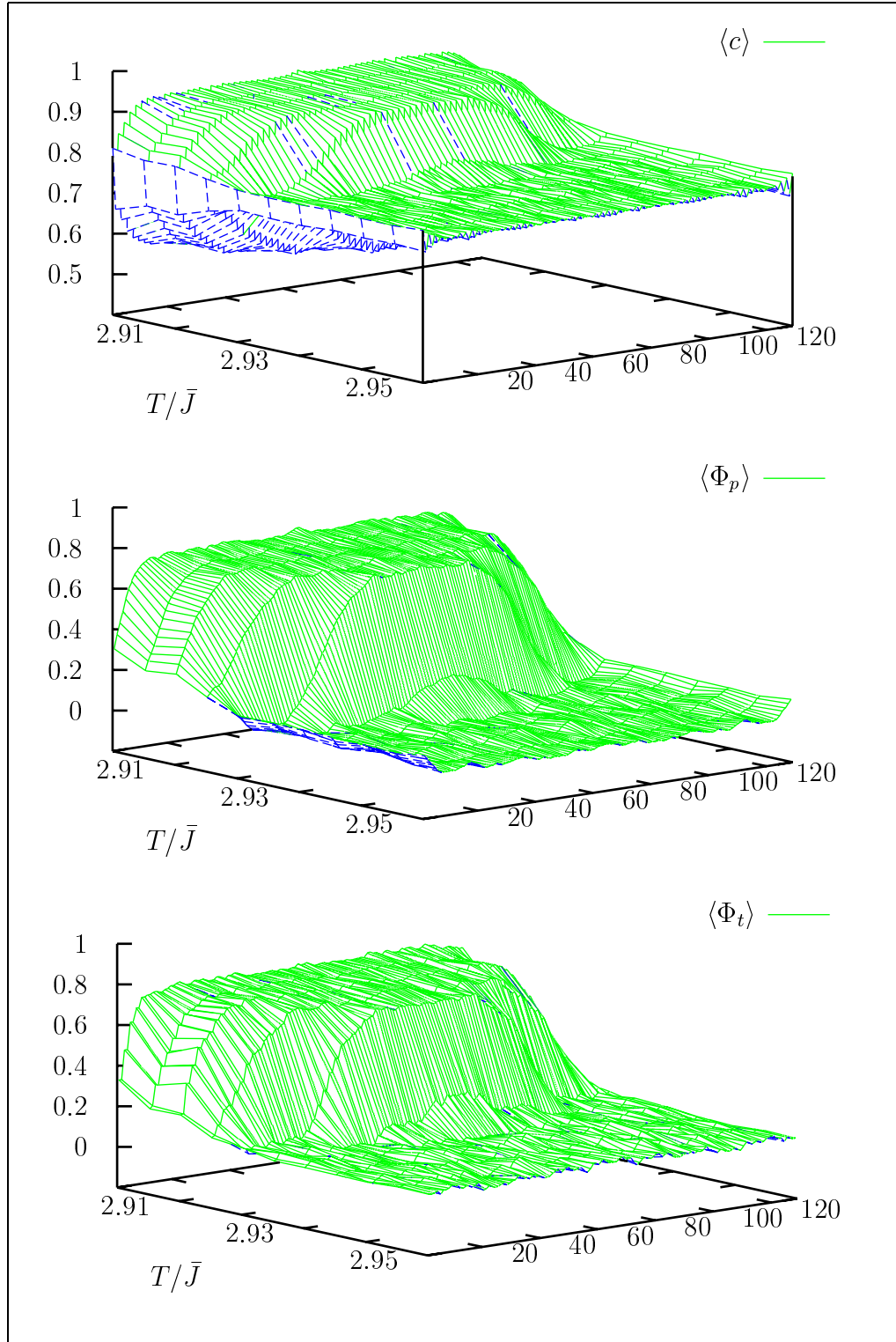


Figure 5.22 – $h = 8\bar{J}$, $\alpha = 0.2$ et $h_1 - h = -1.9\bar{J}$: concentration de tous les plans (en haut), paramètre d'ordre perpendiculaire par biplan (au milieu) et paramètre d'ordre transverse par biplan (en bas).

5.6 Conclusion

Nous avons étudié le comportement de surfaces libres (001) d'une couche mince lorsqu'il existe une transition ordre-désordre du premier ordre en volume. Pour ceci, nous avons choisi un modèle d'interaction de paires entre premiers et seconds voisins sur un réseau cubique à faces centrées. Nous avons ensuite calculé différents paramètres d'ordre à l'aide de la méthode de Monte Carlo.

Dans le cas où la phase ordonnée à basse température est de type $L1_0$, nous obtenons, dans tous les cas étudiés, un comportement d'ordre induit par la surface.

Plus précisément, lorsque le champ de surface est fort en valeur absolue, c'est la ségrégation en surface d'un des éléments qui induit une structure dans laquelle des plans riches A , riches B se succèdent. On a donc un ordre $L1_0$ induit par la ségrégation qui persiste lorsque la température est supérieure à la température critique en volume.

Lorsque le champ de surface est faible, on obtient également de l'ordre $L1_0$ induit par la surface, mais, cette fois-ci, la structure $L1_0$ qui persiste dans les plans de surface est constituée d'une succession de plans mixtes ordonnés.

Dans le cas où la phase ordonnée à basse température est de type $L1_2$, il existe plusieurs comportements différents suivant la valeur du champ de surface.

Lorsque le champ de surface est fort en valeur absolue, la ségrégation en surface d'un des éléments induit de l'ordre dans les premiers plans de surface à une température où le volume est désordonné. Cet ordre peut être de plusieurs types suivant la valeur du champ de surface.

Lorsque le champ de surface est proche d'un champ de surface critique, le comportement change très rapidement. On a tout d'abord, un ordre induit par la surface dans lequel les paramètres d'ordre en surface sont non nuls alors que le volume est désordonné. Ensuite, un désordre induit par la surface apparaît dans lequel les plans de surface sont moins ordonnés que les plans de volume lorsque la température est inférieure à la température critique, puis ensuite se désordonne complètement à la température critique du volume. Finalement, on observe un comportement de type mouillage dans lequel une couche de plan de surface est désordonnée à une température inférieure à la température critique.

Chapitre 6

Modélisation de domaines magnétiques dans des couches minces à aimantation perpendiculaire

6.1 Introduction

Dans une couche mince magnétique, l'aimantation tend habituellement à s'orienter dans le plan de la couche. Ceci découle de l'effet de forme de l'échantillon. Toutefois, il est possible de vaincre cet effet et d'obtenir des couches minces dont l'aimantation est perpendiculaire au plan de la couche dans des structures possédant une forte anisotropie magnétique uniaxiale et où l'axe de facile aimantation est perpendiculaire au plan de la couche. C'est le cas, par exemple, de l'alliage ordonné fer-palladium qui est étudié de manière approfondie au laboratoire depuis plusieurs années [Gehanno 1997, Hoffmann 1998].

L'alliage est élaboré par épitaxie par jet moléculaire en concentration égale pour chaque élément. Un doublement de période de l'intensité RHEED (*Reflected High-Energy Electron Diffraction*) durant le dépôt [Gehanno *et al* 1997a, Gehanno *et al* 1997b] semble indiquer que la croissance se fait biplan par biplan où chaque biplan est constitué d'un plan riche en fer et d'un plan riche en palladium. Ces mesures in-situ sont confirmées ensuite par les raies de sur-structure obtenues aux rayons X ainsi que par les taches de diffraction obtenues en microscopie électronique en transmission [Gehanno 1997]. La structure de la couche mince est bien ordonnée $L1_0$ et est constituée de plans $[001]$ riches en fer et riches

en palladium parallèles au plan de la couche.

Grâce à cette mise en ordre chimique, la structure possède un axe de facile aimantation perpendiculaire aux plans. Il est alors possible d'«imager», à l'aide d'un microscope à force magnétique, des configurations magnétiques sur ces structures. Ceci a été fait, d'abord pour une épaisseur de couche de FePd de 50 nanomètres [Gehanno *et al* 1997a]. Ensuite, en élaborant un «coin» d'épaisseur (en masquant peu à peu le substrat pendant le dépôt), des configurations magnétiques correspondant à des épaisseurs de couche variant de 5 à 47 nanomètres ont pu être imagées [Gehanno *et al* 1997b]. L'ensemble de cette étude, sur laquelle nous reviendrons dans la suite, a permis d'évaluer la variation de la taille des domaines à l'équilibre en fonction de l'épaisseur de la couche [Gehanno *et al* 1997b].

Plus récemment, des configurations magnétiques correspondant à des couches magnétiques d'épaisseur encore plus faible (à partir de 1.6 nanomètres!) ont pu être observées. Ceci a permis d'étudier des configurations hors équilibre [Hoffmann *et al* 1999, Samson *et al* 1999] avec apparition d'ondulation de paroi et de «doigts» magnétiques permettant à la couche mince d'évoluer vers sa configuration magnétique d'équilibre.

Dans ce cadre général, le but de ce chapitre est d'initier une modélisation des domaines magnétiques dans des couches minces à aimantation perpendiculaire en confrontation avec les images expérimentales. On commencera tout d'abord par décrire en détail le modèle énergétique.

Puis on s'intéressera aux domaines magnétiques à l'équilibre, en commençant par une étude à température nulle et en la complétant par des simulations Monte Carlo à des températures «faibles». Finalement, des résultats préliminaires concernant des configurations hors équilibre seront également donnés.

6.2 Modèle énergétique

Nous allons considérer une couche mince avec une forte anisotropie uniaxiale dont l'axe de facile aimantation est perpendiculaire au plan de la couche. La couche est alors divisée en domaines magnétiques dans lesquels l'aimantation est «up» ou «down». Ces domaines sont séparés par des parois de domaine. Nous supposons dans la suite que la largeur de ces parois est faible devant la taille des domaines, ce qui est valable dans le cas d'une forte anisotropie uniaxiale.

Nous décrivons alors l'énergie totale du système comme la somme de deux énergies : d'une part, une énergie magnéto-statique à longue portée qui tend à diviser la couche mince en domaines magnétiques d'aimantations opposées, d'autre part, une énergie de paroi à courte portée qui tend à rendre le système homogène.

6.2.1 Énergie magnéto-statique

L'énergie magnéto-statique dans une couche mince d'épaisseur h se calcule à partir de l'interaction Coulombienne entre les monopoles magnétiques qui apparaissent aux deux faces de l'échantillon par l'intermédiaire de l'aimantation et du champ démagnétisant [Chikazumi 1964]. Sur une surface S de la couche, l'énergie magnéto-statique et l'énergie magnéto-statique réduite par unité de volume s'écrivent :

$$E_d = e_{ds} h \iint_S d^2\mathbf{r}_1 \sigma(\mathbf{r}_1) h_d(\mathbf{r}_1) ; \quad e_d = \frac{1}{hS} \frac{E_d}{e_{ds}} \quad (6.1)$$

e_{ds} est l'énergie dipolaire par unité de volume lorsque la couche est saturée. Elle s'écrit, dans le système d'unité MKSA, $e_{ds} = \mu_0 M_s^2 / 2$ où M_s est l'aimantation à saturation. $\sigma(\mathbf{r})$ représente l'aimantation locale réduite $\in [-1, 1]$ au point \mathbf{r} , vecteur dans le plan, et $h_d(\mathbf{r}_1)$ est le champ démagnétisant réduit :

$$h_d(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{2\pi h} \iint d^2\mathbf{r} V(r, h) \sigma(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}) \quad (6.2)$$

le potentiel V prend en compte l'interaction Coulombienne entre les monopoles qui appartiennent à la même face d'une part et les monopoles qui appartiennent aux faces opposées d'autre part

$$V(r, h) = \frac{1}{r} - \frac{1}{\sqrt{r^2 + h^2}} \quad (6.3)$$

L'intégration dans l'expression (6.2) se fait sur toute la surface de la couche mince. En particulier, si la couche est saturée ($\sigma = +1$), l'intégration se fait facilement en coordonnées polaires et l'on retrouve les résultats attendus : $h_d(\mathbf{r}_1) = 1$, $E_d = e_{ds} Sh$ et $e_d = 1$.

Rayon de coupure

Lorsque la configuration magnétique de la couche est quelconque, l'intégration de (6.2) puis de (6.1) est un problème difficile, même pour des configurations magnétiques a priori simples. Lorsque l'on ne parvient pas à faire cette intégration, il est toujours possible d'intégrer numériquement (6.2). Pour ceci, nous pouvons, par exemple remplacer l'intégrale sur tout l'espace par une intégrale sur une zone finie Z_c

$$h_d(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{2\pi h} \iint_{Z_c} d^2\mathbf{r} V(r, h) \sigma(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}) \quad (6.4)$$

Si Z_c est un cercle de rayon de coupure r_c , l'erreur commise dans le calcul du champ démagnétisant est majorée par $h/(2r_c)$ qui correspond à l'erreur commise dans le cas d'une couche saturée.

Cette erreur peut donc être rendue arbitrairement petite en augmentant le rayon de coupure mais une décroissance en $1/r_c$ n'est pas très rapide. Toutefois, ajoutons que le cas de la couche saturée est le plus défavorable puisque tous les points de l'espace contribuent de la même manière dans l'intégrale (6.1). En revanche, lorsque la configuration magnétique est quelconque, chaque point « voit » au loin des domaines d'aimantation différente qui se compensent dans le calcul du champ démagnétisant. Dans ce cas, l'erreur devrait décroître beaucoup plus rapidement.

Pour poursuivre dans cette idée, nous pouvons traiter la zone qui est en dehors de la zone de coupure par un raisonnement de type champ moyen. Plus précisément, imaginons une configuration magnétique *périodique* d'aimantation moyenne $\bar{\sigma}$, nous calculons alors le champ démagnétisant par

$$h_d(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{2\pi h} \left(\iint_{Z_c} d^2\mathbf{r} V(r, h) \sigma(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}) + \bar{\sigma} \iint_{\overline{Z_c}} d^2\mathbf{r} V(r, h) \right) \quad (6.5)$$

où $\overline{Z_c}$ est la surface complémentaire de Z_c . Dans le cas d'une couche saturée, l'expression (6.5) est identique à (6.2) et donc exacte. Lorsque la configuration magnétique

est périodique d'aimantation nulle, les deux approches (6.4) et (6.5) sont équivalentes. Lorsque nous envisagerons des configurations périodiques, nous utiliserons cette deuxième approche.

6.2.2 Énergie de paroi

L'énergie de paroi contient en fait deux termes : l'énergie d'échange et l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline. La première tend à élargir les parois tandis que la seconde tend à en diminuer la largeur. La compétition entre ces deux termes permet [Gehanno 1997] de définir la taille d'équilibre des paroi ainsi que leur énergie par unité de surface e_w .

Nous définissons alors une longueur D_0 par e_w/e_{ds} , ce qui permet d'écrire l'énergie totale de paroi et l'énergie de paroi réduite par unité de volume comme

$$E_p = e_{ds} h D_0 \ell_p ; \quad e_p = \frac{1}{hS} \frac{E_p}{e_{ds}} \quad (6.6)$$

où ℓ_p est la longueur totale de parois exprimée dans le plan de la couche sur la surface S .

6.2.3 Température réduite

Nous introduisons, dès maintenant, une température T_0 caractéristique du système

$$k_B T_0 = e_{ds} D_0^3 \quad (6.7)$$

Cette définition sera utile dans la suite pour exprimer la température en unité réduite par rapport à T_0 .

6.3 Division de la couche en cellules

L'aspect original de ce chapitre réside dans la décomposition du système que nous allons définir maintenant. La taille des parois étant supposée très faible comparée à la taille des domaines magnétiques, nous allons « mailler » la couche mince en cellules à base carrée de côté ℓ et de hauteur h (figure 6.1) dans lesquelles nous supposons que l'aimantation est homogène et pointe vers l'une ou l'autre des faces.

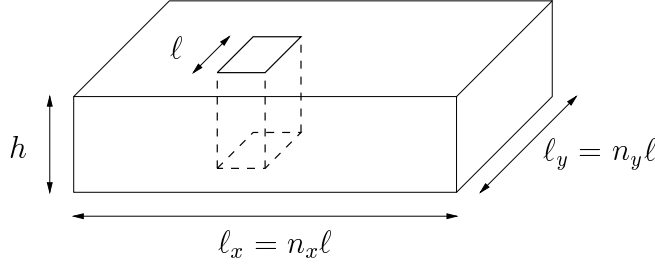


Figure 6.1 – Décomposition de la couche mince en cellules à bases carrées de côté ℓ et de hauteur h .

Nous avons alors $\sigma(\mathbf{r}) = \pm 1$ et nous allons réécrire l'énergie magnéto-statique et l'énergie de paroi en tenant compte de ce maillage.

6.3.1 Énergie magnéto-statique

L'énergie magnéto-statique (6.1) se décompose en

$$E_d = e_{ds} h \ell^2 \sum_{n=0}^{n_x-1} \sum_{m=0}^{n_y-1} \sigma_{n,m} h_{n,m} \quad (6.8)$$

où $\sigma_{n,m} = \pm 1$ représente l'aimantation dans la cellule de coordonnées $(n\ell, m\ell)$. $h_{n,m}$ est le champ démagnétisant intégré agissant sur cette cellule

$$h_{n,m} = \sum_{i,j} V_{i,j} \sigma_{n+i,m+j} \quad (6.9)$$

et $V_{i,j}$ représente l'interaction dipolaire entre deux cellules séparées par le vecteur de coordonnées $(x_0, y_0) = (i\ell, j\ell)$ dans le plan de la couche

$$V_{i,j} = \frac{1}{2\pi h \ell^2} \iint_{0,0}^{\ell,\ell} dx_1 dy_1 \iint_{x_0,y_0}^{x_0+\ell,y_0+\ell} dx_2 dy_2 V(x_2 - x_1, y_2 - y_1, h) \quad (6.10)$$

En faisant les changements de variable $x = u\ell$ et $y = v\ell$, en introduisant $a = h/\ell$, le rapport d'aspect des cellules, $V_{i,j}$ se réécrit

$$V_{i,j} = \frac{1}{2\pi a} \iint_{0,0}^{1,1} du_1 dv_1 \iint_{i,j}^{i+1,j+1} du_2 dv_2 V(u_2 - u_1, v_2 - v_1, a) \quad (6.11)$$

Il est possible de calculer analytiquement V_{ij} . L'expression est donnée dans la section 6.3.4. Pour obtenir l'énergie dipolaire totale exacte d'une configuration quelconque qui se divise en cellules à bases carrées, il faut encore calculer la somme infinie (6.9) puis la somme finie (6.8). Ceci est bien sûr irréalisable dans le cas général. Nous sommes donc amenés, en pratique, à définir une zone de coupure en s'inspirant de (6.5) et à remplacer la somme infinie (6.9) par

$$h_{n,m} = \sum_{i=-n_c}^{n_c} \sum_{j=-n_c}^{n_c} V_{i,j} \sigma_{n+i,m+j} + \bar{\sigma} V_c \quad (6.12)$$

où $\bar{\sigma}$ est l'aimantation moyenne de la couche. V_c s'écrit

$$V_c = 1 - \frac{1}{2\pi a} \iint_{0,0}^{1,1} du_1 dv_1 \iint_{-n_c,-n_c}^{n_c+1,n_c+1} du_2 dv_2 V(u_2 - u_1, v_2 - v_1, a) \quad (6.13)$$

et peut se calculer également analytiquement. Le résultat est donné dans la section 6.3.4.

Pour finir, notons que dans le cas où nous étudions une structure périodique, il est utile de décomposer une dernière fois le champ (6.12), plus précisément la double somme, en

$$h_{n,m} = h^{(0)} \sigma_{n,m} + h_{n,m}^{(1)} + \bar{\sigma} V_c \quad (6.14)$$

Le premier terme $h^{(0)}$ représente l'interaction d'une cellule avec elle-même et ses cellules équivalentes par périodicité, *dans la zone de coupure*. Ce terme est constant pour toutes les cellules. Le second terme $h_{n,m}^{(1)}$ est alors la somme des interactions avec les autres cellules non équivalentes par périodicité, *dans la zone de coupure*.

Avec cette écriture et la définition de T_0 donnée dans la section 6.2.3, l'énergie dipolaire (6.8) s'écrit

$$E_d = k_B T_0 \frac{h}{D_0} \left(\frac{\ell}{D_0} \right)^2 \left[\sum_{n=0}^{n_x} \sum_{m=0}^{n_y} \sigma_{n,m} h_{n,m}^{(1)} + n_x n_y (h^{(0)} + \bar{\sigma}^2 V_c) \right]. \quad (6.15)$$

6.3.2 Énergie de paroi

Dans le modèle des cellules décrit précédemment, la longueur de paroi définie dans (6.6) s'écrit $\ell_p = \ell n_p$ où n_p se calcule sur une structure périodique par

$$n_p = \sum_{n,m} (1 \text{ si } \sigma_{n,m} \sigma_{n+1,m} = -1) + (1 \text{ si } \sigma_{n,m} \sigma_{n,m+1} = -1) \quad (6.16)$$

Ainsi, l'énergie de paroi totale se met sous la forme

$$E_p = k_B T_0 \frac{h}{D_0} \frac{\ell}{D_0} n_p \quad (6.17)$$

6.3.3 Retournement d'une cellule

Dans le cadre des simulations Monte Carlo qui seront envisagées dans la suite, il est utile d'écrire proprement la variation des différents termes contribuant à l'énergie totale lorsque l'on retourne une cellule (k, l) (et les cellules équivalentes par périodicité) : $\sigma_{kl}^i \rightarrow \sigma_{kl}^f = -\sigma_{kl}^i$. Tout d'abord, la variation d'énergie de paroi est

$$\Delta E_p = k_B T_0 \frac{h}{D_0} \left(\frac{\ell}{D_0} \right) \Delta n_p \quad \text{avec} \quad \Delta n_p = \sigma_{kl}^i \sum_v \sigma_v \quad (6.18)$$

où v représente l'indice des quatre premiers voisins de la cellule (k, l) . La variation de l'énergie dipolaire s'écrit à partir de l'expression (6.15)

$$\Delta E_d = -k_B T_0 \frac{h}{D_0} \left(\frac{\ell}{D_0} \right)^2 4 \left[\sigma_{kl}^i \left(h_{kl}^{(1)} + \bar{\sigma} V_c \right) - \frac{1}{n_x n_y} V_c \right] \quad (6.19)$$

Notons que lorsque une cellule est retournée, tous les champs $h^{(1)}$, sauf celui de la cellule retournée, sont modifiés. C'est ce qui rend le problème plus difficile à traiter que lorsque les interactions sont à courte portée et que les modifications du système sont locales.

6.3.4 Intégration de V_{ij} et de V_c

Pour calculer les expressions (6.11) et (6.13), nous sommes amenés en faisant les changements de variables $u = u_2 - u_1$ et $v = v_2 - v_1$ à poser des intégrales du type

$$f(k, l) = \iint_{0,0}^{1,1} du_1 dv_1 V^{(-2)}(k - u_1, l - v_1) \quad (6.20)$$

où $V^{(-2)}$ est une double primitive de $V(u, v, a)$ par rapport à u et v . La relation (6.20) se réécrit

$$\begin{aligned} f(k, l) &= V^{(-4)}(k-1, l-1) + V^{(-4)}(k, l) \\ &\quad - V^{(-4)}(k, l-1) - V^{(-4)}(k-1, l) \end{aligned} \quad (6.21)$$

où $V^{(-4)}$ une primitive quatrième de $V(u, v, a)$, plus précisément, une fonction telle que

$$V(u, v, a) = \frac{1}{\sqrt{u^2 + v^2}} - \frac{1}{\sqrt{u^2 + v^2 + a^2}} = \frac{\partial^4 V^{(-4)}}{\partial u^2 \partial v^2} \quad (6.22)$$

à l'aide de tables d'intégrale ou d'un logiciel adéquat, nous obtenons $V^{(-4)}$ sous la forme $V_1^{(-4)} - V_2^{(-4)}$. $V_1^{(-4)}$ correspond à la composante de V ne contenant pas a et s'écrit

$$\begin{aligned} V_1^{(-4)}(u, 0) &= -\frac{u^2|u|}{6}; \quad V_1^{(-4)}(0, v) = -\frac{v^2|v|}{6} \\ V_1^{(-4)}(u, v) &= -\frac{u^2 + v^2}{6}\sqrt{u^2 + v^2} + \frac{uv}{2} \left[v \ln(u + \sqrt{u^2 + v^2}) + u \ln(v + \sqrt{u^2 + v^2}) \right] \end{aligned} \quad (6.23)$$

$V_2^{(-4)}$ correspond à la composante de V contenant $a \neq 0$

$$\begin{aligned} V_2^{(-4)} &= -\frac{u^2 + v^2 - 2a^2}{6}\sqrt{u^2 + v^2 + a^2} \\ &\quad + \frac{1}{2} \left[u(v^2 - a^2) \ln(u + \sqrt{u^2 + v^2 + a^2}) + v(u^2 - a^2) \ln(v + \sqrt{u^2 + v^2 + a^2}) \right] \\ &\quad + uva \arctan \left(a^2 + u \left(u + \sqrt{u^2 + v^2 + a^2} \right), av \right) \end{aligned} \quad (6.24)$$

où $\arctan(x, y)$ est l'argument du nombre complexe $x + iy$ exprimé dans l'intervalle $]-\pi, \pi]$.

Nous avons alors les écritures suivantes

$$V_{i,j} = \frac{1}{2\pi a} \left[f(i, j) + f(i+1, j+1) - f(i+1, j) - f(i, j+1) \right] \quad (6.25)$$

$$\begin{aligned} V_c &= 1 - \frac{1}{2\pi a} \left[f(-n_c, -n_c) + f(n_c + 1, n_c + 1) \right. \\ &\quad \left. - f(n_c + 1, -n_c) - f(-n_c, n_c + 1) \right] \end{aligned} \quad (6.26)$$

6.4 Configuration d'équilibre à $T = 0K$

La compétition entre énergie dipolaire et énergie de paroi donne lieu à une division du système en domaines. La question de savoir quelles sont les configurations qui minimisent l'énergie totale n'est pas résolue à l'heure actuelle. Cependant, il est possible de comparer l'énergie totale de diverses configurations particulières pour avoir une bonne idée des structures d'équilibre. Deux configurations ont été principalement étudiées depuis fort longtemps, les rubans et les damiers [Chikazumi 1964, Yafet et Gyorgy 1988, Czech et Villain 1989, Kaplan et Gehring 1993, Millev 1996]. Cette comparaison a donné lieu à des résultats contradictoires, mais il est maintenant bien admis que les rubans ont une énergie totale inférieure aux damiers. Nous allons montrer que notre modèle est en accord avec ce résultat.

6.4.1 Rubans *versus* damiers

Considérons donc les configurations représentées sur la figure 6.2. Les rubans sont caractérisés par une largeur d_1 et les damiers par une base de côté d_2 .

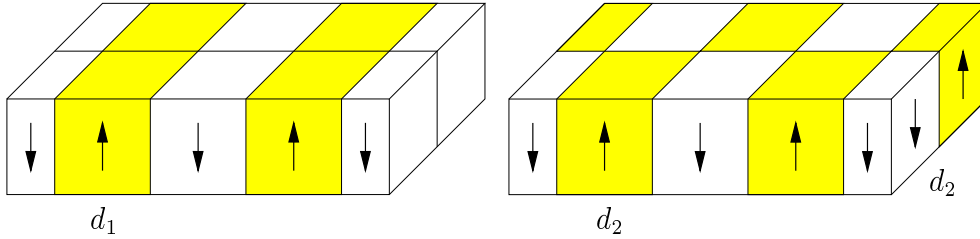


Figure 6.2 – Représentation des structures en rubans et en damiers. Décomposition en cellules de taille de base $\ell = d_1$ ou $\ell = d_2$.

L'énergie de paroi e_p se calcule facilement pour les deux configurations

$$e_p(\text{rubans}) = \frac{D_0}{d_1}; \quad e_p(\text{damiers}) = \frac{2D_0}{d_2} \quad (6.27)$$

ces deux énergies sont égales si $d_2 = 2d_1$.

Nous allons comparer l'énergie dipolaire des deux configurations en prenant $d_2 = 2d_1$. Pour la calculer, nous utilisons une division du système en cellules représentées sur la figure 6.2. Chaque cellule « voit » alors le même environnement. Plus précisément, le

produit $\sigma_{n,m}h_{n,m}$ est constant pour toutes les cellules. Ainsi, l'énergie dipolaire e_d s'écrit $\sigma_{n,m}h_{n,m}$ et peut être calculée sur n'importe quelle cellule (n, m) . Les deux structures envisagées étant périodiques, le champ $h_{n,m}$ est calculé à l'aide de (6.14).

La figure 6.3 représente la variation de e_d en fonction de d_1/h en prenant $d_2 = 2d_1$ dans le cas du damier.

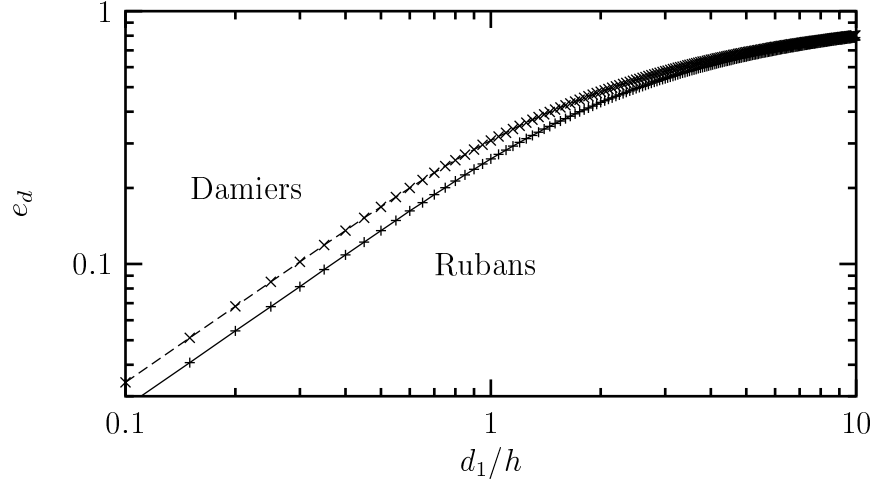


Figure 6.3 – Énergie dipolaire réduite pour les damiers et les rubans

Le fait que l'énergie dipolaire des damiers est *toujours* supérieure à celle des rubans permet de conclure que ce sont les rubans qui sont stabilisés. En effet, dans ce cas, l'énergie totale des damiers est également supérieure à celle des rubans. Et, en particulier, le *minimum* de l'énergie totale des damiers est supérieur au *minimum* de l'énergie totale des rubans, d'où le résultat.

6.4.2 Taille d'équilibre des rubans

La figure 6.4 représente l'énergie totale des rubans pour diverses épaisseurs de la couche mince h/D_0 . Le minimum d/D_0 de chaque courbe nous donne la taille des domaines stables pour l'épaisseur de couche correspondante.

De cette façon, il est possible d'obtenir la taille d'équilibre d/D_0 des domaines en fonction de l'épaisseur h/D_0 de la couche (figure 6.5).

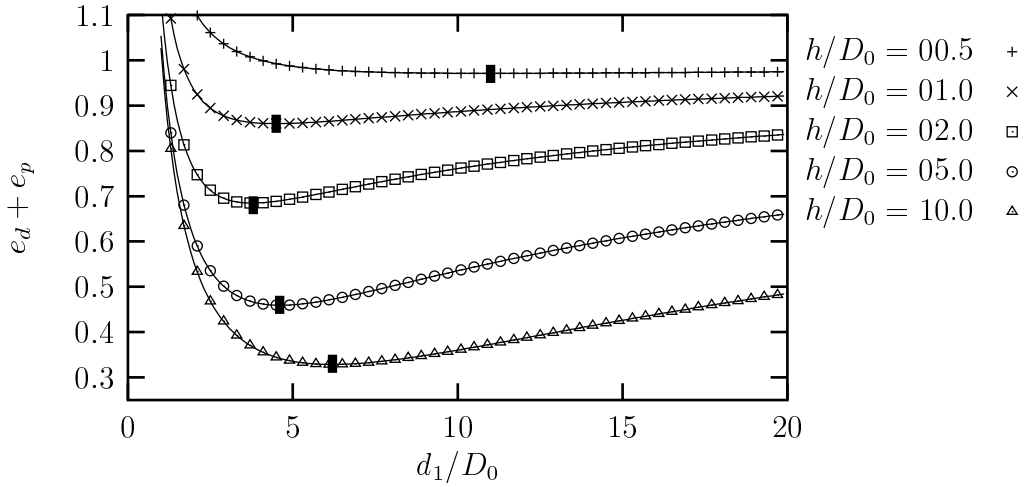


Figure 6.4 – Énergie totale des rubans pour différentes valeurs de h/D_0 . Le symbole foncé indique le minimum pour chaque courbe et donc la taille des domaines.

Le cas des faibles épaisseurs a été discuté auparavant dans [Kaplan et Gehring 1993] puis revisité dans [Gehanno et al 1997b] où l'on trouve l'expression analytique suivante :

$$\ln\left(\frac{d}{h}\right) = \frac{\pi}{2} \frac{D_0}{h} - \frac{1}{2} + \ln\left(\frac{\pi}{2}\right) \quad (6.28)$$

Le calcul dans le cas des fortes épaisseurs est dû à Kittel en 1946 (le calcul est repris dans [Chikazumi 1964]). Dans cette approximation, on obtient [Gehanno 1997] :

$$\frac{d}{D_0} = \sqrt{\frac{\pi^3}{7\xi(3)}} \sqrt{\frac{h}{D_0}} \quad \text{avec} \quad \xi(3) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^3} \simeq 1.20 \quad (6.29)$$

6.4.3 Confrontation avec l'expérience

Les points indiqués sur la figure 6.5 sont issus des références [Gehanno et al 1997b, Gehanno 1997]. La taille des domaines a été mesurée par microscopie à force magnétique. Quelques images correspondantes sont visibles sur la figure 6.9 de la page 149. Expérimentalement, la taille des domaines se superpose, avec une bonne précision, à la courbe théorique pour la valeur $D_0 \simeq 19nm$.

Les points correspondants aux faibles épaisseurs se superposent moins bien. Pour expliquer ceci, deux raisons sont avancées [Gehanno et al 1997b]. D'une part, les configurations

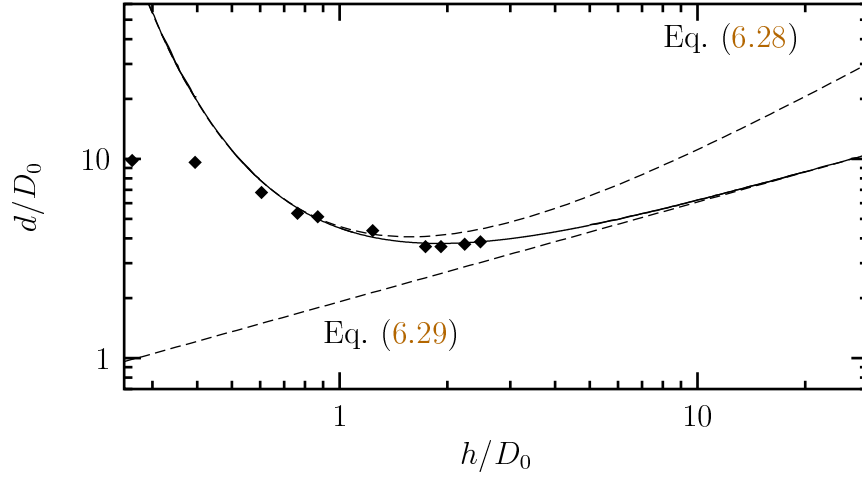


Figure 6.5 – Taille d'équilibre des rubans en fonction de l'épaisseur de la couche (courbe continue). Les deux cas limites, faible et forte épaisseur, sont également représentés (en tirets). Les points correspondent aux mesures expérimentales par microscopie à force magnétique et permettent de mesurer $D_0 \simeq 19nm$ pour l'alliage fer-palladium considéré [Gehanno et al 1997b].

magnétiques correspondantes n'exhibent pas de taille de domaine aussi bien définie que dans le cas des plus grandes épaisseurs (pour s'en convaincre, voir la figure 6.9). Ceci est vraisemblablement dû au fait que la couche n'est pas complètement à l'équilibre. D'autre part, il est clair sur la figure 6.4 que le minimum en énergie aux faibles épaisseurs est très peu prononcé : cela entraîne que la taille des domaines peut fluctuer sur une large gamme sans que le système ressente trop « violemment » l'augmentation d'énergie associée à la fluctuation.

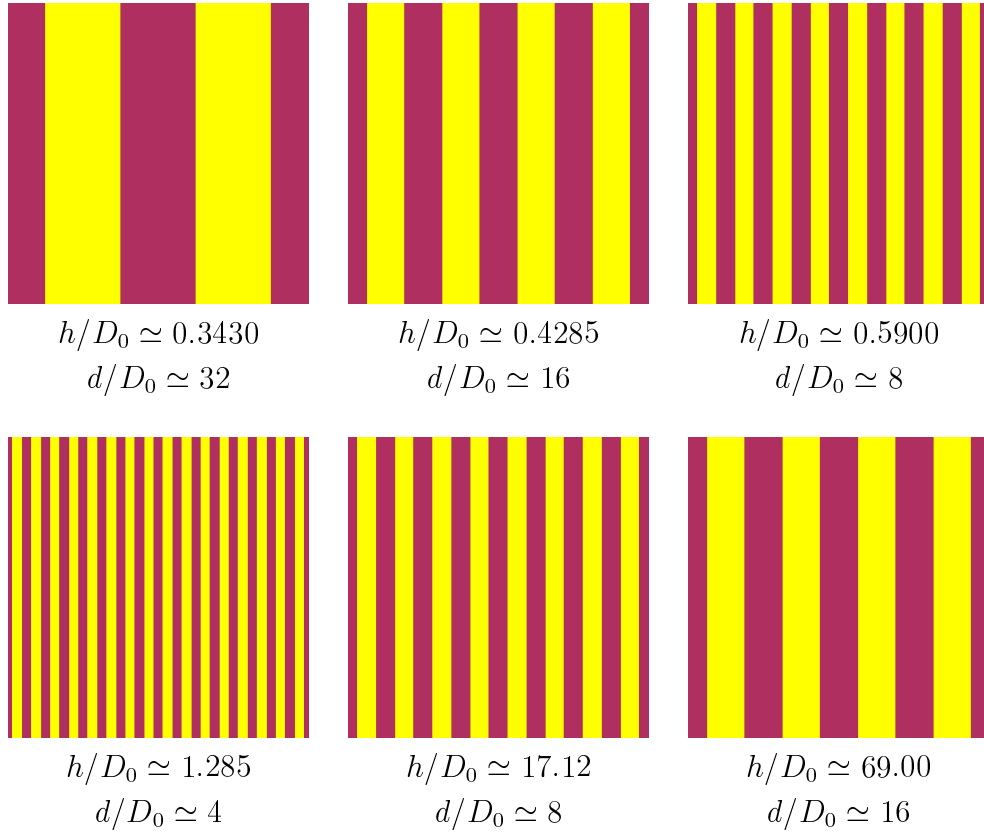


Figure 6.6 – Rubans parfaits dont la largeur correspond à la taille d'équilibre définie par la figure 6.5. La taille de chaque image est 128×128 .

6.5 Configuration d'équilibre par Monte Carlo

Dans la section 6.4, nous avons comparé l'énergie totale de deux configurations particulières, les rubans et les damiers. Nous avons obtenu que les rubans sont d'énergie inférieure et donc plus stables. Toutefois, on peut se demander s'il n'existe pas de configuration magnétique d'énergie encore plus faible.

Nous avons tenté de répondre à cette question en utilisant des calculs Monte Carlo à basse température. L'avantage de ces calculs est qu'il n'y a pas d'hypothèses sur les configurations. Nous partons d'une couche complètement saturée, nous introduisons une dynamique de retournement de cellule et nous attendons un temps assez «long» pour que la couche ait atteint un équilibre.

L'algorithme de Monte Carlo est le suivant : (i) nous incrémentons tout d'abord le temps d'une quantité $\Delta t = -\ln(r_1)/(n_x n_y)$ où $r_1 \in]0, 1]$ est un nombre aléatoire de distribution uniforme, (ii) nous tirons au sort de manière uniforme une cellule (k, l) , les relations (6.18) et (6.19) permettent de calculer la variation d'énergie totale associée au retournement de cette cellule, (iii) nous la retournons alors avec une probabilité donnée par $\min[1, \exp(-\Delta E/(k_B T))]$.

La figure 6.7 représente une succession de configurations obtenues par simulation avec $h/D_0 = 0.5900$, $\ell/D_0 = 1$ et $T/T_0 = 0.1$. La dernière configuration correspond aux rubans parfaits de la figure 6.6 pour $h/D_0 = 0.5900$. D'une part, la simulation Monte Carlo a tendance à générer des structures en rubans, ce qui nous conforte dans l'idée que ce sont bien les rubans qui sont stabilisés. D'autre part, la taille des rubans dans la simulation est bien comparable avec la prévision que nous avons donnée à $T = 0K$.

La figure 6.8 représente des configurations magnétiques générées par Monte Carlo pour les mêmes épaisseurs de couche que dans la figure 6.6. L'épaisseur de la couche intervenant directement dans le calcul de la variation d'énergie lorsque l'on retourne une cellule, il a été nécessaire de prendre une température supérieure ($T/T_0 = 5$) pour $h/D_0 = 17.12$ et $h/D_0 = 69$. La taille des domaines est, dans chaque cas, tout à fait compatible avec les tailles de la figure 6.6.

Finalement, la figure 6.9 montre des configurations magnétiques expérimentales obtenues par microscopie à force magnétique. La taille de l'image et l'épaisseur de la couche

sont exprimées en unités réduites en prenant $D_0 = 19nm$. La première image expérimentale $h = 5nm$ correspond au point de la figure 6.5 qui ne se superpose pas avec la courbe théorique. On constate que la taille des domaines à cette épaisseur est moins bien définie que pour les épaisseurs de couches plus grandes.

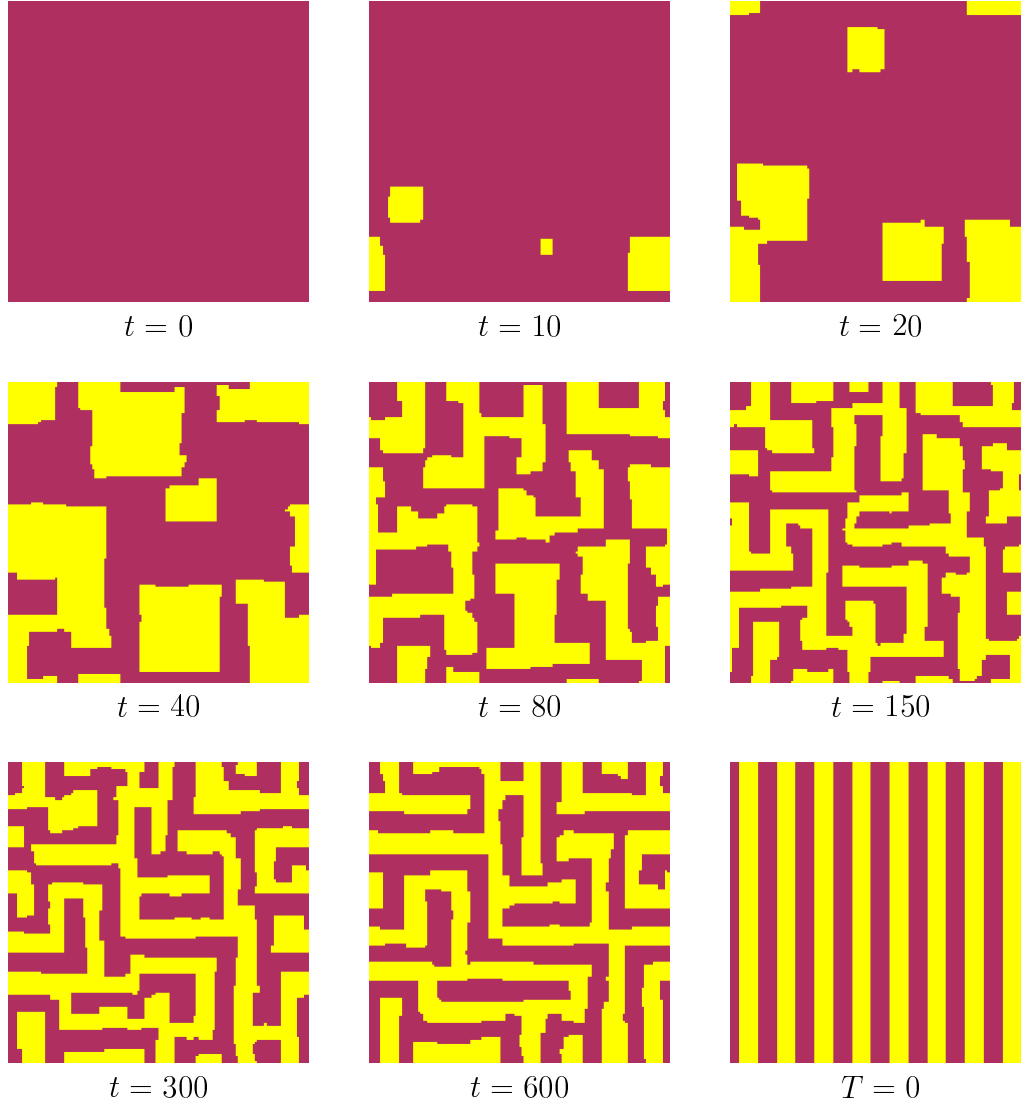


Figure 6.7 – Pour $h/D_0 = 0.59$, $\ell/D_0 = 1$ et $T/T_0 = 0.1$: évolution par simulation Monte Carlo à partir d’une couche saturée. La dernière image correspond à la taille d’équilibre à $T = 0$ définie par la figure 6.5. La taille de chaque image est 128×128 .

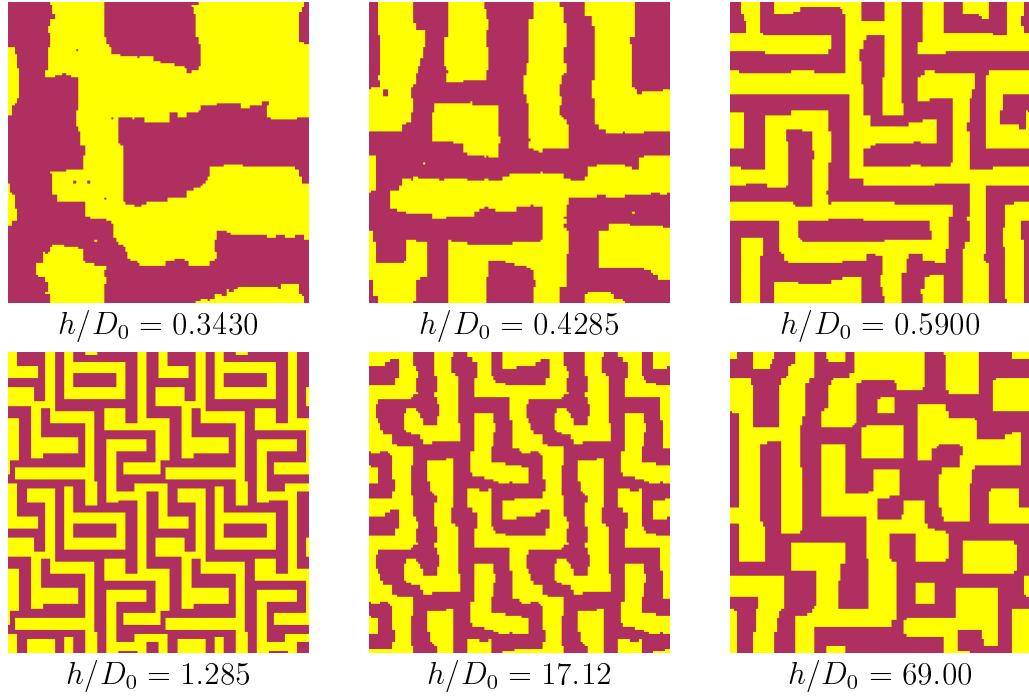


Figure 6.8 – Configurations magnétiques générées par simulation Monte Carlo à partir d'une couche saturée. La taille de chaque image est 128×128 .

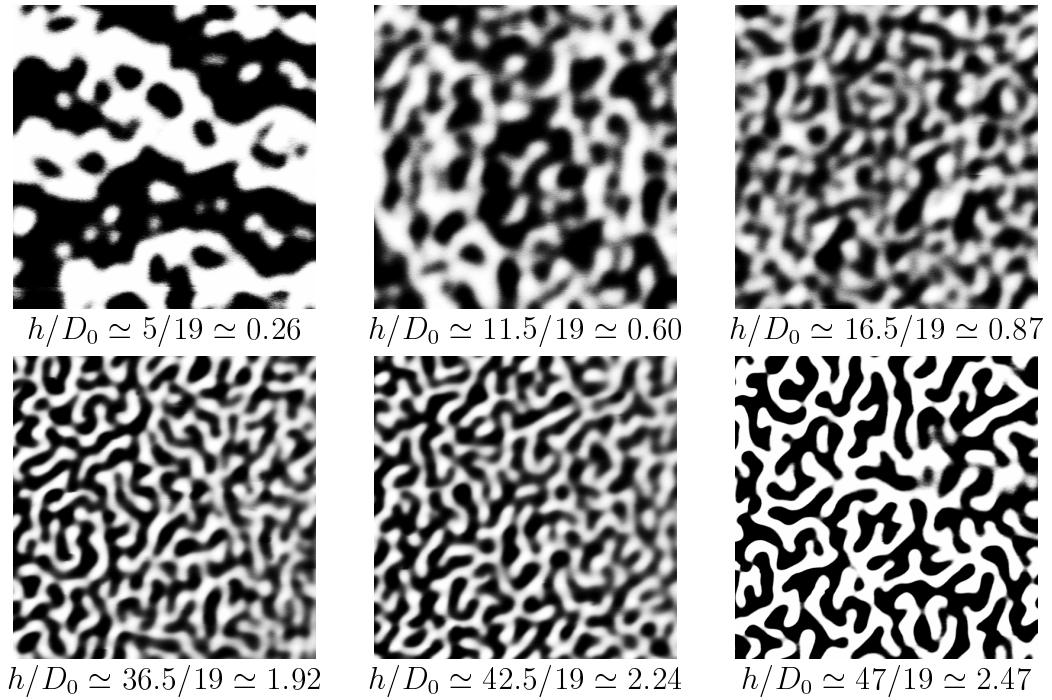


Figure 6.9 – Configurations magnétiques imagées par microscopie à force magnétique. La taille des images est $2\mu\text{m}$ d'où 105×105 en unité réduite.

6.6 Configurations hors équilibre

Nous avons indiqué au début du chapitre que l'élaboration des couches minces se fait en épitaxie par jet moléculaire. En pratique, la température à laquelle se fait la croissance est bien inférieure à la température de Curie du système FePd *massif*. Cependant, lors des premiers stades de la croissance, on s'attend à ce que l'effet de la dimension réduite du système joue et que la température de Curie de la couche mince soit abaissée par rapport à celle du massif. De plus, l'ordre chimique, à l'origine de l'anisotropie, doit s'établir pour permettre l'apparition d'une aimantation perpendiculaire. Ainsi, il doit exister une épaisseur critique de la couche au-dessus de laquelle le système devient ferromagnétique et à aimantation perpendiculaire.

Lorsque l'épaisseur de la couche est proche mais supérieure à cette épaisseur critique, les domaines magnétiques initiaux nucléent spontanément. On s'attend alors à ce que les configurations magnétiques observées, même sans aucun traitement magnétique, aient une taille de domaine proche de la taille d'équilibre. C'est bien ce qui est observé expérimentalement sur des couches minces dont l'épaisseur est de l'ordre de deux nanomètres [Hoffmann *et al* 1999, Samson *et al* 1999].

Lorsque l'épaisseur de la couche augmente, la taille d'équilibre des domaines baisse très rapidement (*cf.* figure 6.5 dans le cas des faibles épaisseurs). Ainsi, la taille des domaines devient, au cours de la croissance, beaucoup plus grande que la taille d'équilibre à l'épaisseur considérée. La configuration magnétique est alors fortement hors équilibre. Le système doit donc évoluer pour diminuer la taille de ses domaines.

Pour simuler ce retour à l'équilibre, nous partons des rubans parfaits correspondant à la plus faible épaisseur de couche de la figure 6.6, c'est-à-dire $h/D_0 = 0.343$, puis nous imposons à cette configuration les paramètres correspondant à une épaisseur supérieure. Nous décrivons ici les cas $h/D_0 = 0.360$, $h/D_0 = 0.4285$ et $h/D_0 = 0.59$.

La figure 6.11 montre l'évolution par Monte Carlo de la configuration en rubans lorsque l'épaisseur de la couche est $h/D_0 = 0.360$. Les parois ondulent fortement, ce qui permet au système de réduire la taille de ses domaines pour converger vers une configuration d'équilibre.

Lorsque l'épaisseur de la couche augmente, par exemple, pour $h/D_0 = 0.4286$ (fi-

gure 6.12), l'ondulation est moins prononcée. La relaxation se fait alors à partir d'une fluctuation plus importante que les autres (en $t = 200$ ici) qui permet de créer un domaine magnétique de largeur plus faible à l'intérieur d'un domaine large.

Ce comportement est encore accentué lorsque l'écart à l'équilibre est plus fort, par exemple pour $h/D_0 = 0.59$ (figure 6.13). Les parois n'ondulent presque plus et la relaxation se fait à partir d'un événement isolé (dans notre cas, une nucléation à $t = 100$).

L'ensemble de ce comportement est en accord relatif avec l'expérience. La diminution de l'amplitude de l'ondulation est effectivement observée, (dans la figure 6.10, les parois initiales ondulent beaucoup moins pour $h = 5.2nm$ que pour $h = 3.1nm$).

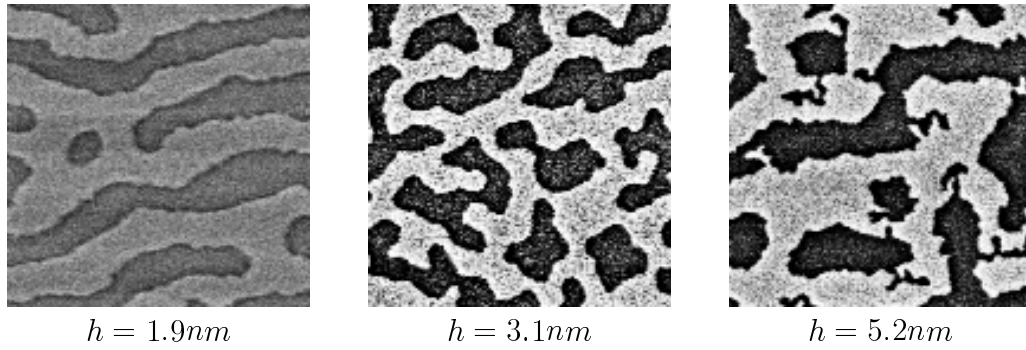


Figure 6.10 – Configurations magnétiques hors équilibre apparaissant à la surface de Fe-Pd [[Hoffmann et al 1999](#), [Samson et al 1999](#), [Hoffmann 1998](#)].

En revanche, les événements isolés se situent au niveau des parois (pas de nucléation) et induisent des « doigts magnétiques » de largeur beaucoup plus faible que la taille initiale des domaines (figure 6.10 pour $h = 5.2nm$). Il y a alors deux tailles de domaine distinctes dans le système, ce qui n'apparaît pas sur les configurations obtenues en simulation.

Il faudrait comprendre ce point, dans la suite à donner à ce travail, pour obtenir un modèle qui permette de retrouver l'ensemble du comportement expérimental. Dans le cas où l'écart à l'équilibre est faible, il serait également intéressant d'étudier plus avant les ondulations et de les caractériser de manière quantitative (longueur d'onde, amplitude, ...). Ces études, expérimentales et numériques, sont en cours au laboratoire.

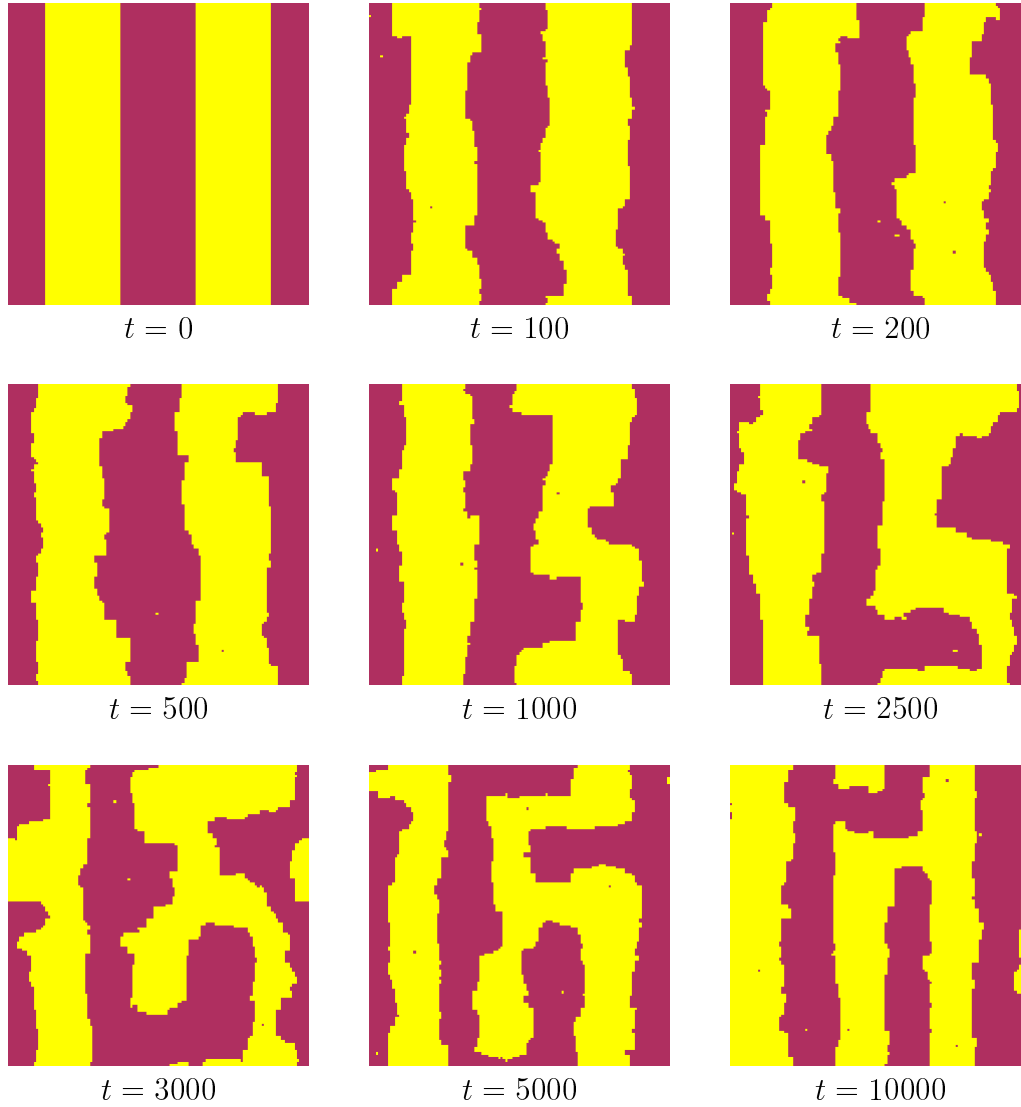


Figure 6.11 – $h/D_0 = 0.36$, $\ell/D_0 = 1$ et $T/T_0 = 0.1$: évolution par simulation Monte Carlo à partir d'une couche en rubans parfaits correspondant à $h/D_0 = 0.343$.

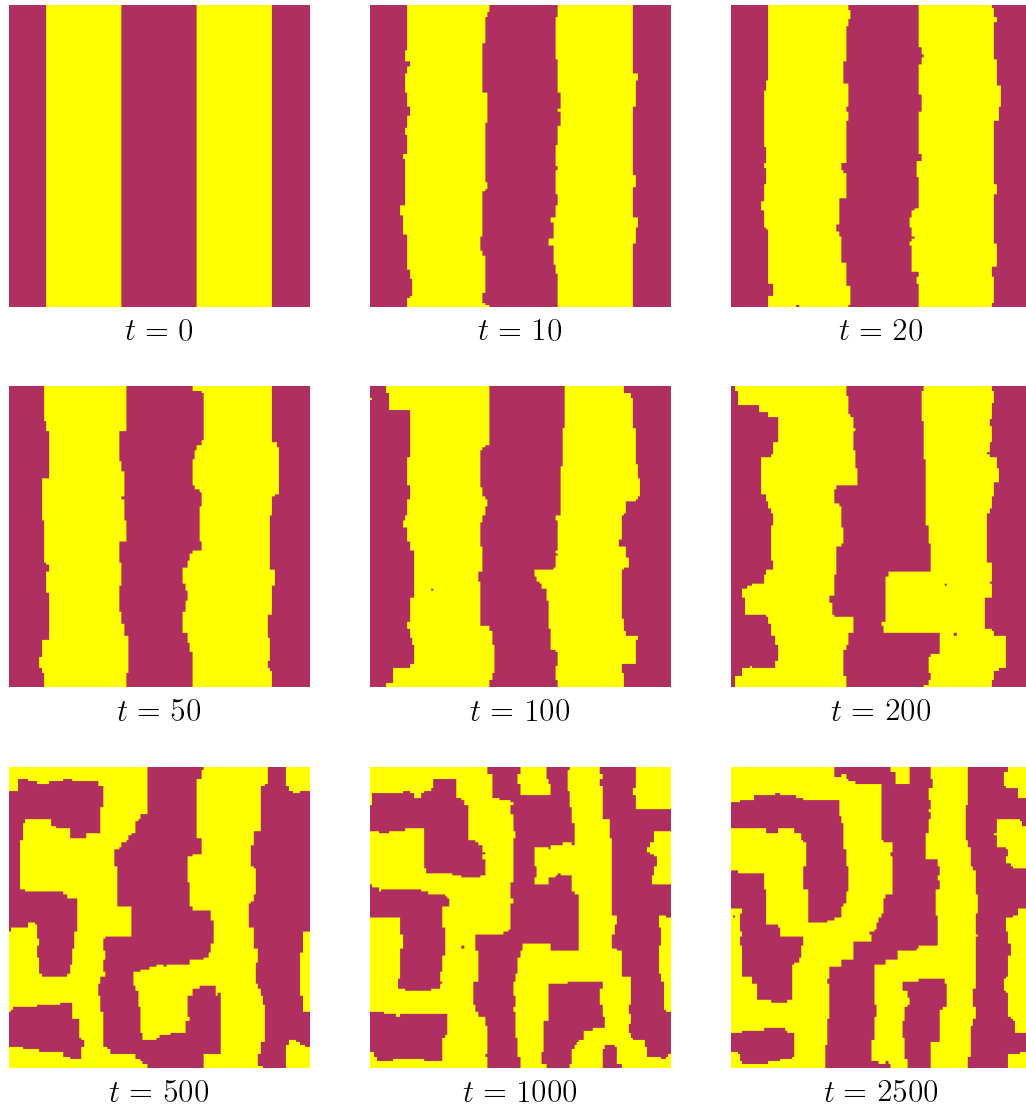


Figure 6.12 – $h/D_0 = 0.4285$, $\ell/D_0 = 1$ et $T/T_0 = 0.1$: évolution par simulation Monte Carlo à partir d'une couche en rubans parfaits correspondant à $h/D_0 = 0.343$.

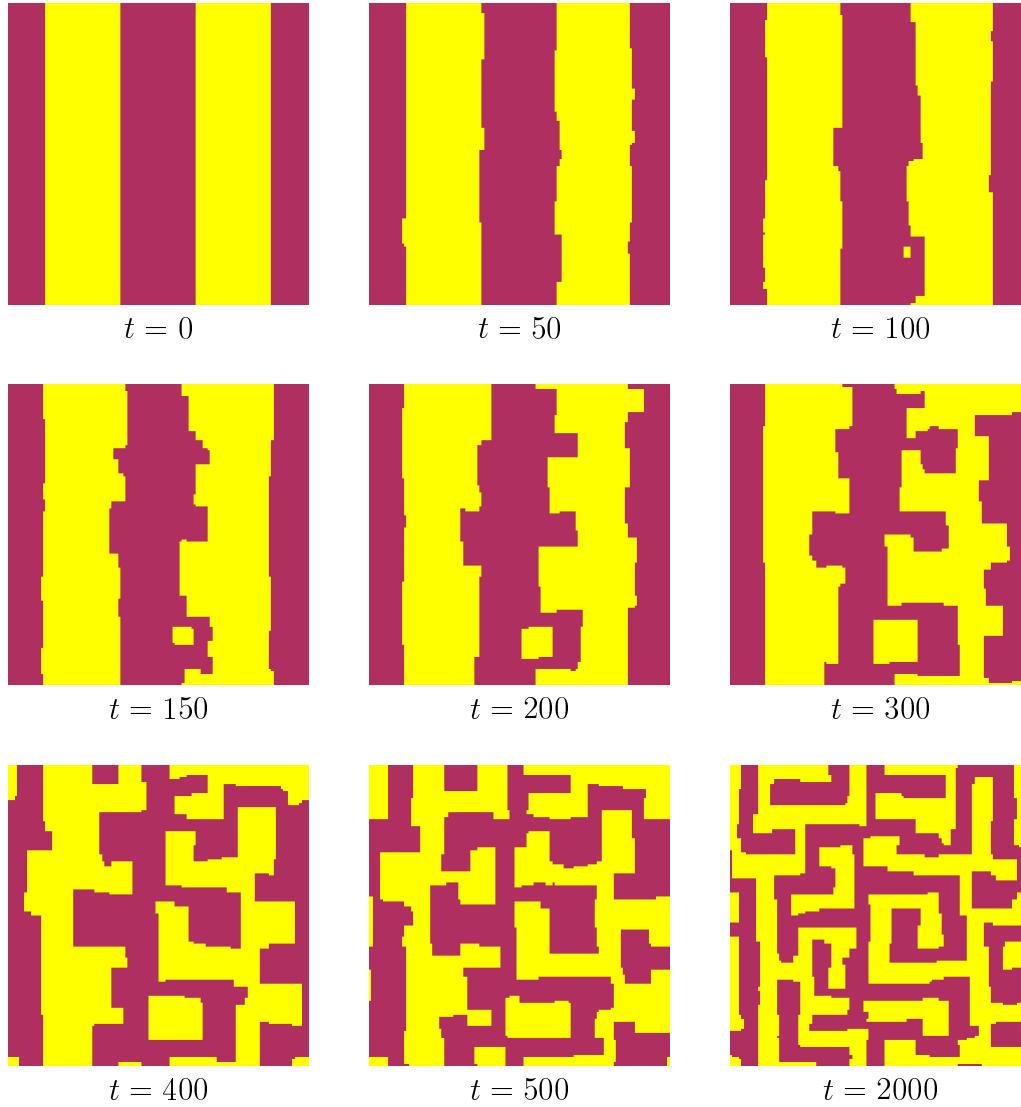


Figure 6.13 – $h/D_0 = 0.59$, $\ell/D_0 = 1$ et $T/T_0 = 0.1$: évolution par simulation Monte Carlo à partir d’une couche en rubans parfaits correspondant à $h/D_0 = 0.343$.

6.7 Conclusion

Nous introduisons une modélisation de domaines magnétiques dans des couches minces à forte anisotropie uniaxiale dont l'axe de facile aimantation est perpendiculaire au plan des couches. Dans un premier temps, nous redéfinissons les deux termes intervenant dans l'énergie totale du système : d'une part, le terme magnéto-statique et d'autre part le terme de parois.

L'originalité du modèle réside dans le maillage en cellules à bases carrées que nous introduisons sur la couche mince. En supposant que l'aimantation dans une cellule est homogène, nous sommes capables de calculer exactement l'interaction magnéto-statique entre deux cellules à distance quelconque. Ceci nous permet d'avoir accès à l'énergie d'une configuration magnétique quelconque. Il est nécessaire, pour cela, d'introduire une zone de coupure dans la somme infinie correspondant au calcul du champ dipolaire agissant sur une cellule.

Nous nous intéressons tout d'abord aux structures à température nulle. Nous montrons que les structures en rubans sont stabilisées dans le modèle par rapport aux structures en damiers. Nous définissons alors une taille d'équilibre des domaines en rubans en fonction de l'épaisseur de la couche mince. Cette taille d'équilibre est directement comparable à la taille des domaines obtenue au laboratoire à l'aide d'un microscope à force magnétique.

Nous poursuivons l'étude des configurations magnétiques d'équilibre avec une simulation Monte Carlo. Cette simulation a l'avantage de ne pas faire d'hypothèse, a priori, sur la forme des configurations magnétiques. Pour ceci, nous partons d'une structure saturée, nous introduisons une cinétique de retournement de cellules et nous laissons le système évoluer jusqu'à atteindre une configuration d'équilibre. Les résultats sont en accord avec les résultats obtenus à température nulle et nous confortent dans l'idée que ce sont bien les rubans qui sont stabilisés dans notre modèle.

Une étude Monte Carlo de configurations hors équilibre est initiée ensuite. Les résultats sont partiellement en accord avec les résultats expérimentaux, mais nécessitent des études complémentaires actuellement en cours au laboratoire.

Conclusion générale

Le contexte général de ce travail est l'étude de systèmes contenant des surfaces ou des interfaces. Nous nous sommes intéressés à des problèmes structuraux et magnétiques ainsi qu'à la corrélation entre ces différentes propriétés. Nous reprenons dans cette conclusion générale les principaux résultats de cette thèse. Les détails ont déjà été récapitulés à la fin de chaque chapitre, le but de cette conclusion étant de résumer le travail mais également de donner quelques perspectives à celui-ci.

Chapitre 1 : De la thermodynamique aux problèmes cinétiques dans les simulations Monte Carlo

Nous avons consacré le premier chapitre à une description de la méthode de Monte Carlo que nous utilisons largement dans les chapitres suivants. Nous avons rappelé les bases de son utilisation dans le cas des problèmes statiques puis nous avons développé sa justification dans le cadre des problèmes cinétiques en introduisant une classe d'algorithmes qui permettent de résoudre l'équation maîtresse régissant l'évolution d'un système. Un des attraits de cette formulation est la justification de l'utilisation possible des algorithmes de Metropolis en les adaptant pour la cinétique. De même, elle montre comment traiter l'évolution de systèmes mettant en jeu plusieurs échelles distinctes.

Cette classe d'algorithmes nous a permis d'imaginer une méthode qui s'adapte à la difficulté du problème posé. Nous l'avons testée sur un cas simple qui s'est avéré concluant mais il faudrait sûrement dans la suite essayer cette nouvelle méthode dans des cas plus complexes mettant en jeu des minimisations ou dans lesquels il existe des interactions à longues portées.

Chapitre 2 : Relaxation thermique de sillons creusés artificiellement sur une surface

Nous avons étudié, théoriquement et numériquement, l'évolution d'une surface sur laquelle des sillons ont été creusés artificiellement. Dans le cas où la surface est singulière, c'est-à-dire lorsque la température est inférieure à la température de transition rugueuse, et lorsque les sillons sont creusés dans une direction qui permet d'exhiber des marches parallèles, ce problème a donné lieu à des controverses. En effet, des études théoriques prédisent que la relaxation devrait se faire par un profil plus pointu qu'une sinusoïde alors que des simulations numériques montrent des facettes. Nous espérons avoir clarifié ce point dans ce chapitre. Pour ceci, nous avons montré que les simulations sont faites, jusqu'à maintenant, sur des échantillons beaucoup trop petits dans la direction parallèle aux sillons pour que la répulsion de contact entre marches puisse jouer. Or, les analyses théoriques sont basées sur cette répulsion. Il est donc difficile de comparer les résultats théoriques et numériques. De plus, dans ce cas d'échantillons petits, nous avons montré qu'il existe une attraction cinétique entre marches qui permet d'expliquer pourquoi les simulations obtiennent des facettes.

L'analyse de cette interaction cinétique dans le cas d'échantillons grands qui correspondent aux analyses théoriques mériterait un développement plus approfondi. Le calcul exact, comme dans le cas unidimensionnel, semble difficile et il faut peut-être se résoudre à « mesurer par simulation » les échanges entre marches en fonction de la taille du système. Ceci permettrait de dire si l'attraction cinétique est pertinente pour des grands échantillons. Le cas échéant, il faudrait l'inclure dans les analyses théoriques.

Chapitre 3 : Évolution thermique de multicouches NiFe/Ag

Nous avons analysé l'évolution structurale d'une multicouche en fonction de la température de recuit. Les simulations présentées dans ce chapitre permettent de comprendre de façon très convaincante les mesures magnétiques effectuées sur les multicouche NiFe/Ag présentant de la magnéto-résistance. En effet, au fur et à mesure que l'on augmente la température, plusieurs mécanismes sont identifiés. Tout d'abord un lissage au niveau des interfaces, freiné au départ par une barrière de type Schwoebel empêchant la réorganisation complète, mais de plus en plus important. Ce lissage, en accord avec les mesures de

microscopie électronique, permet d'expliquer l'amélioration de la magnéto-résistance, en accord donc avec les mesures magnétiques. À ce lissage succède la formation de trous dans les couches les plus minces, les couches non magnétiques expérimentalement. Ces trous correspondent à des ponts ferromagnétiques et permettent d'expliquer la détérioration rapide de la magnéto-résistance en gardant cependant une structure en multicouche bien définie.

D'autres ingrédients pourraient être introduits dans le modèle. Il est clair que le couplage antiferromagnétique doit jouer un rôle dans l'évolution de la structure. De même, les éléments constituant la multicouche ayant des paramètres de maille très différents, la contribution de l'élasticité doit être non négligeable et l'on s'attend à ce qu'elle retarde l'apparition des ponts ferromagnétiques. En gardant le modèle utilisé dans la thèse, il reste également des questions en suspens. Comment se comporte un grand nombre de couches lorsque certaines d'entre elles se «trouent»? On peut s'attendre à ce qu'il y ait une diffusion préférentielle de la couche trouée vers les couches adjacentes (doublement de période de la structure?). D'autre part, la question de savoir si la formation des ponts est un phénomène purement cinétique ou si des arguments plus thermodynamiques (de type transition rugueuse) sont cachés derrière est, de mon point de vue, non résolue.

Chapitre 4 : États fondamentaux de couches minces d'alliage binaire sur réseau rigide dans un modèle d'interaction de paires

Ce chapitre constitue une première étape avant une étude à température non nulle développée au chapitre suivant. En effet, avant de se lancer dans une étude thermodynamique, il est raisonnable de s'intéresser aux états fondamentaux du système à étudier. C'est donc cette démarche que j'ai suivie dans le cas de couches minces décrites ici avec un réseau atomique rigide et avec des interactions entre premiers et, suivant les cas, seconds voisins. Dans ce chapitre, nous reprenons des calculs de recherche des états fondamentaux dans le cas du volume qui sont basés sur la recherche du polyèdre de configuration. Nous généralisons ces calculs au cas des couches minces et nous appliquons cette méthode pour différents réseaux et types de surfaces, en particulier au cas du réseau cubique à faces centrées avec des surfaces de type (001) qui est étudié ensuite à température finie.

Les calculs effectués dans ce chapitre sont assez techniques et doivent être repris et

adaptés à chaque fois que l'on change de réseau et de type de surface avec le même réseau. On peut se demander s'il n'est pas possible de définir une formulation plus générale que celle proposée et qui permettrait de rendre les calculs plus faciles. Personnellement, je n'ai pas réussi à simplifier davantage les calculs présentés dans ce chapitre. Par contre, on s'attend à ce qu'il soit formellement possible de généraliser, au cas par cas, ce genre de calcul à des géométries de plus en plus complexes : cavités, surfaces vicinales, ... ou à des interactions à plus longues portées que celles entre premiers voisins. La difficulté est alors de pouvoir se représenter le polyèdre de configuration dans un espace de plus de trois dimensions et d'être sûr que tous ses sommets sont atteints.

Chapitre 5 : Étude thermodynamique d'une couche mince sur réseau cubique à faces centrées avec surfaces de type (001)

Dans cette étude à température non nulle, nous reprenons de manière détaillée les calculs thermodynamiques existant dans la littérature dans le cas d'un alliage cubique à faces centrées massif. Dans le cas de la couche mince avec des surfaces de type (001), nous décrivons des grandes classes de comportement suivant les interactions mises en jeu. Lorsque la transition «en volume» a lieu à partir d'une structure ordonnée $L1_0$ vers une structure désordonnée, nous obtenons un comportement de type ordre induit par la surface, c'est-à-dire qu'il subsiste un ordre résiduel en surface à des températures pour lesquelles la structure en volume est désordonnée. Lorsque la transition sépare une structure ordonnée $L1_2$ d'une structure désordonnée, le comportement est le même dans la plupart des cas. Toutefois, pour une certaine gamme d'interaction autour d'un point critique, le comportement se modifie et devient de type désordre induit par la surface. Nous observons tout d'abord que la surface est moins ordonnée que le volume et pour des interactions proches du point critique, nous obtenons un mouillage du volume ordonné par une couche désordonnée en surface.

Il serait très intéressant de mesurer l'épaisseur de la couche ordonnée (respectivement désordonnée) dans le cas où le comportement est de type ordre (respectivement désordre) induit par la surface. Ces données pourraient alors être comparées aux études théoriques et aux quelques données expérimentales disponibles, le but de ces comparaisons étant de placer les points expérimentaux sur les grands schémas développés dans ce chapitre. Il

existe également des données concernant des surfaces vicinales. À plus longue échéance, il doit être possible d'adapter ces calculs thermodynamiques à ce type de surface. La difficulté est la même que pour le calcul des états fondamentaux dans ce cas : les sites d'un même plan nominal ne sont pas équivalents, ce qui implique une difficulté de calcul et de moyenne par rapport aux surfaces de haute symétrie.

Chapitre 6 : Modélisation de domaines magnétiques dans des couches minces à aimantation perpendiculaire

Dans ce chapitre, nous modélisons les domaines magnétiques dans une couche mince à aimantation perpendiculaire en introduisant un maillage de la couche en cellules à base carrée dans lesquelles nous supposons l'aimantation homogène et pointant vers l'une ou l'autre des faces. Ceci nous permet de calculer de manière très précise l'énergie magnéto-statique d'une configuration magnétique quelconque. Nous montrons alors que l'énergie des rubans magnétiques est inférieure à l'énergie des damiers. Nous donnons également des résultats de simulations Monte Carlo d'équilibre à « basse température » qui sont en bon accord avec les résultats à température nulle. Finalement, nous donnons quelques résultats concernant l'évolution de configurations hors équilibre. Toute cette étude est menée en relation très étroite avec les études expérimentales faites au laboratoire sur des couches de Fe/Pd dont les structures magnétiques sont imagées par microscopie à force magnétique.

Il serait bon, dans la suite à donner à ce travail, d'étudier les configurations d'équilibre en fonction de la température pour définir un véritable ordre de grandeur des températures mises en jeu et pour étudier les possibles transitions du système. Il faut également compléter l'étude des configurations hors équilibre et affiner peut-être le modèle pour être en accord avec les données expérimentales disponibles. À plus longue échéance, il serait également très utile d'adapter les calculs introduits dans ce chapitre aux supports magnétiques discontinus : plots pré-gravés sur lesquels a été déposée une couche mince magnétique. Une étude expérimentale a débuté au laboratoire sur ce sujet. L'interprétation des résultats devrait être grandement facilitée par une étude numérique menée en parallèle.

Bibliographie

- Adam E., Billard L. et Lançon F. (1999a). *Class of Monte Carlo algorithms for dynamic problems leads to an adaptive method*. Physical Review E **59**(1), p. 1212–1216. 2, 6, 17
- Adam E., Chame A., Lançon F. et Villain J. (1997). *Relaxation of a Grooved Profile Cut in a Crystalline Surface of High Symmetry*. J. Phys. I France **7**, p. 1455–1473. 2, 32
- Adam E., Lançon F. et Rodmacq B. (1999b). *Kinetic Monte Carlo simulation of the thermal evolution of multilayers*. Computer Physics Communications. sous presse. 2
- Auric P., Bouat S. et Rodmacq B. (1998). *Structural and magnetic properties of annealed $[Fe_{19}Ni_{81}]_{12\text{\AA}}$ multilayers studied by Mössbauer spectroscopy, x-ray diffraction and magnetization measurements*. J. Phys.: Condens. Matter **10**, p. 3755–3768. 55, 56, 56
- Barbier L., Goapper S., Salanon B., Caudron R., Loiseau A., Alvarez J., Ferrer S. et Torrelles X. (1997). *X-Ray Observation of a Chemical Order Driven Morphological Transition on the Surface of an A_3B Type Alloy*. Physical Review Letters **78**(15), p. 3003–3006. 95
- Binder K. (1976). *Monte Carlo Investigations of Phase Transition and Critical Phenomena*. Dans Domb C. et Green M. S., éditeurs, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, volume 5b, p. 1–105. Academic Press, London, New-York. 8, 11
- Binder K., éditeur (1979). *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Springer-Verlag Berlin. 6
- Binder K. (1981). *Monte Carlo Study of Entropy for Face-Centered Cubic Ising Antiferromagnets*. Z. Phys. B - Condensed Matter **45**, p. 61–69. 105
- Binder K., éditeur (1984). *Applications of the Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Springer-Verlag Berlin. 6

- Binder K. (1997). *Applications of Monte Carlo methods to statistical physics*. Rep. Prog. Phys. **60**, p. 487–559. [6](#), [8](#), [13](#)
- Binder K., Kinzel W. et Selke W. (1983). *Monte Carlo Calculations of phase diagrams of Ising systems with competing interactions*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **31-34**, p. 1445–1446. [103](#), [105](#)
- Blue J. L., Beichl I. et Sullivan F. (1995). *Faster Monte Carlo simulations*. Physical Review E **51**(2), p. R867–R868. [16](#), [23](#)
- Bonzel H., Breuer U., Voigtländer B. et Zeldov E. (1992). *Temperature-dependent morphologies of gold surfaces*. Surface Science **272**, p. 10–16. [30](#), [30](#)
- Bonzel H., Preuss E. et Steffen B. (1984a). *The Dynamical Behavior of Periodic Surface Profiles on Metals Under the Influence of Anisotropic Surface Energy*. Applied Physics A **35**, p. 1–8. [31](#), [33](#)
- Bonzel H., Preuss E. et Steffen B. (1984b). *Periodic Surface Profiles under the Influence of Anisotropic Surface Energy: A Steady-State Solution*. Surface Science **145**, p. 20–32. [31](#), [33](#)
- Bortz A. B., Kalos M. H. et Lebowitz J. L. (1975). *A New Algorithm for Monte Carlo Simulation of Ising Spin System*. Journal of Computational Physics **17**, p. 10–18. [6](#), [13](#), [15](#), [27](#)
- Bouat S. (1997). *Évolution thermique des propriétés magnétiques et structurales de multicouches magnéto-résistives Argent/Nickel-Fer*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I. [55](#), [56](#)
- Breuer U. et Bonzel H. (1992). *Morphology of periodic surface profiles on Au single crystals and the anisotropy of the surface free energy of Au*. Surface Science **273**, p. 219–236. [30](#), [30](#), [30](#), [31](#)
- Caracciolo S., Pelissetto A. et Sokal A. D. (1994). *A General Limitation on Monte Carlo Algorithms of Metropolis Type*. Physical Review Letters **72**(2), p. 179–182. [12](#)
- Chikazumi S. (1964). *Physics of Magnetism*. John Wiley & Sons. [135](#), [142](#), [144](#)
- Ciccotti G., Frenkel D. et McDonald I. R. (1987). *Simulation of Liquids and Solids, Molecular Dynamics and Monte Carlo Methods in Statistical Mechanics*. Elsevier Science Publishers. [5](#)

-
- Czech R. et Villain J. (1989). *Instability of two-dimensional Ising ferromagnets with dipole interactions*. J. Phys.: Condens. Matter **1**, p. 619–627. 142
- de Gennes P. (1968). *Soluble Model for Fibrous Structures with Steric Constraints*. Journal of Chemical Physics **48**(5), p. 2257–2259. 34
- Diep H., Ghazali A., Berge B. et Lallemand P. (1986). *Phase Diagrams in f.c.c. Binary Alloys: Frustration Effects*. Europhysics Letters **2**(8), p. 603–609. 98
- Dosch H., Mailänder L., Lied A., Peisl J., Grey F., Johnson R. et Krummacher S. (1988). *Experimental Evidence for an Interface Delocalization Transition in Cu_3Au* . Physical Review Letters **60**(23), p. 2382–2385. 124, 124
- Dosch H., Mailänder L., Reichert H., Peisl J. et Johnson R. (1991). *Long-range order near the $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ surface by evanescent x-ray scattering*. Physical Review B **43**(16), p. 13172–13186. 124, 124
- Ducastelle F. (1991). *Order and Phase stability in alloys*. North-Holland. 65, 73, 76, 97, 98
- Erlebacher J. D. et Aziz M. J. (1997). *Morphological equilibration of rippled and dimpled crystal surfaces : the role of terrace-width fluctuations*. Surface Science **374**, p. 427–442. 32, 35
- Finel A. (1987). *Contribution à l'étude des effets d'ordre dans le cadre du modèle d'Ising : états de base et diagrammes de phase*. Thèse de doctorat, Université Paris VI. 69, 70, 73, 98
- Fisher M. E. et Fisher D. S. (1982). *Wall wandering and the dimensionality dependence of the commensurate-incommensurate transition*. Physical Review B **25**(5), p. 3192–3198. 34
- Gehanno V. (1997). *Anisotropie magnétique perpendiculaire des couches minces épitaxiées d'alliages ordonnés FePd*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble. 1, 133, 133, 137, 144, 144
- Gehanno V., Marty A., Gilles B. et Samson Y. (1997a). *Magnetic domains in epitaxial ordered FePd(001) thin films with perpendicular magnetic anisotropy*. Physical Review B **55**(18), p. 12552–12555. 133, 134
- Gehanno V., Samson Y., Marty A., Gilles B. et Chamberod A. (1997b). *Magnetic susceptibility and magnetic domain configuration as a fonction of the layer thickness in*

- epitaxial FePd(001) thin films ordered in the $L1_0$ structure*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **172**, p. 26–40. [133](#), [134](#), [134](#), [143](#), [144](#), [144](#), [145](#)
- Giacomoni L. (1998). *De la magnétorésistance géante à la magnétorésistance tunnel de multicouches magnétiques métalliques et métal/isolant*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I. [1](#)
- Goapper S. (1998). *Morphologie de surface et ordre chimique : Faces vicinales d’alliage cuivre-palladium*. Thèse de doctorat, Université de Marne la Vallée. [95](#)
- Gompper G. et Kroll D. (1988). *Wetting in fcc Ising antiferromagnets and binary alloys. II. A Monte Carlo and renormalization-group study*. Physical Review B **38**(1), p. 459–473. [96](#), [103](#), [103](#)
- Haldane F. et Villain J. (1981). *Commensurate-incommensurate transitions of physisorbed films on anisotropic substrates*. J. Physique **42**, p. 1673–1690. [34](#)
- Hammersley J. M. et Handscomb D. C. (1964). *Monte Carlo Methods*. London: Methuen & Co Ltd. [5](#)
- Hoffmann R. (1998). *Propriétés magnétiques et structurales des couches minces de FePd*. Diplomarbeit, École Nationale Supérieure de Physique de Grenoble, Universität Karlsruhe (TH). [133](#), [151](#)
- Hoffmann R., Samson Y., Marty A., Gehanno V., Gilles B. et Mazille J. (1999). *Shape instability in out of equilibrium magnetic domains observed in ultrathin magnetic films with perpendicular anisotropy*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **192**, p. 409–418. [134](#), [150](#), [151](#)
- Jiang Z. et Ebner C. (1996). *Simulations of low-temperature annealing of crystal surfaces*. Physical Review B **53**(16), p. 11146–11151. [32](#), [35](#)
- Kaplan B. et Gehring G. (1993). *The domain structure in ultrathin magnetic films*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **128**, p. 111–116. [142](#), [143](#)
- Koonin S. E. (1986). *Computational Physics*. The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc. [5](#)
- Kroll D. et Gompper G. (1987). *Wetting in fcc Ising antiferromagnets and binary alloys*. Physical Review B **36**(13), p. 7078–7090. [96](#), [103](#)
- Lançon F., Billard L., Chambron W. et Chamberod A. (1985). *Simulation of interstitial diffusion in an amorphous structure*. J. Phys. F: Met. Phys. **15**, p. 1485–1496. [15](#)

-
- Lançon F. et Villain J. (1990a). *Dynamics of a crystal surface below its roughening transition*. Physical Review Letters **64**(3), p. 293–296. 31
- Lançon F. et Villain J. (1990b). *Dynamics of a crystal surface below its roughening transition*. Dans Lagally M. G., éditeur, *Kinetics of ordering and growth at surfaces*, p. 369–381. Plenum Press, New York. 31
- Lapujoulade J. et Salanon B. (1991). *The Roughening Transition of Surfaces*. Dans Taub H., Torzo G., Lauter H. et Fain S., éditeurs, *Phase transition in surface films*. NATO ASI. 29
- Lebowitz J. L., Phani M. K. et Styer D. F. (1985). *Phase Diagram of Cu-Au type Alloys*. Journal of Statistical Physics **38**(1/2), p. 413–431. 98, 101, 101
- Maksym P. A. (1988). *Fast Monte Carlo simulation of MBE Growth*. Semicond. Sci. Technol. **3**, p. 594–596. 16, 23
- Mallon A. (1995). *Propriétés magnétorésistives de multicouches Argent/Nickel-Fer : Influence des conditions de dépôt, des épaisseurs de couches et des traitements thermiques*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I. 55
- Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N. et Teller A. H. (1953). *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*. The Journal of Chemical Physics **21**(6), p. 1087–1092. 5, 12
- Millev Y. (1996). *Bose-Einstein integrals and domain morphology in ultrathin ferromagnetic films with perpendicular magnetization*. J. Phys.: Condens. Matter **8**, p. 3671–3676. 142
- Mullins W. W. (1957). *Theory of thermal grooving*. Journal of Applied Physics **28**, p. 333. 29, 30
- Mullins W. W. (1959). *Flattening of a nearly plane solid surface due to capillarity*. Journal of Applied Physics **30**, p. 77. 29, 30
- Ozdemir M. et Zangwill A. (1990). *Morphological equilibration of a corrugated crystalline surface*. Physical Review B **42**(8), p. 5013–5024. 31, 33
- Phani M. K., Lebowitz J. L. et Kalos M. (1980). *Monte Carlo studies of an fcc Ising antiferromagnet with nearest- and next-nearest-neighbor interactions*. Physical Review B **21**(9), p. 4027–4037. 101, 101

- Phani M. K., Lebowitz J. L., Kalos M. et Tsai C. (1979). *Monte Carlo Study of an Ordering Alloy on an fcc Lattice*. Physical Review Letter **42**(9), p. 577–580. [101](#), [101](#), [101](#)
- Press W. H., Teukolsky S. A., Vetterling W. T. et Flannery B. P. (1988-1992). *Numerical Recipes*. Cambridge University Press. [5](#)
- Ramana Murty M. V. et Cooper B. H. (1996). *Dynamics of surface profile evolution through surface diffusion*. Physical Review B **54**(15), p. 10377–10380. [34](#)
- Rettori A. et Villain J. (1988). *Flattening of grooves on a crystal surface : a method of investigation of surface roughness*. J. Phys. France **49**, p. 257–267. [31](#), [33](#)
- Ricolleau C., Loiseau A., Ducastelle F. et Caudron R. (1992). *Logarithmic Divergence of the Antiphase Boundary Width in Cu-Pd(17%)*. Physical Review Letters **68**(24), p. 3591–3594. [124](#)
- Samson Y., Marty A., Hoffmann R. et Gehanno V. (1999). *Magnetic domains in thin films with perpendicular anisotropy: An extensive study*. Journal of Applied Physics **85**(8), p. 4604–4606. [134](#), [150](#), [151](#)
- Schweika W., Binder K. et Landau D. (1990). *Surface-Induced Ordering in Models for "Frustrated" Face-Centered-Cubic Alloys*. Physical Review Letters **65**(26), p. 3321–3324. [96](#), [111](#), [111](#), [113](#), [114](#), [114](#)
- Schweika W., Landau D. et Binder K. (1996). *Surface-induced ordering and disordering in face-centered-cubic alloys: A Monte Carlo study*. Physical Review B **53**(14), p. 8937–8955. [96](#), [111](#), [111](#), [111](#), [113](#), [114](#), [114](#)
- Searson P. C., Li R. et Sieradzki K. (1995). *Surface diffusion in the solid-on-solid model*. Physical Review Letters **74**(8), p. 1395–1398. [36](#)
- Siegert A. J. (1949). *On the Approach to Statistical Equilibrium*. Physical Review **76**(11), p. 1708–1714. [18](#)
- Spohn H. (1993). *Surface dynamics below the roughening transition*. J. Phys. I France **3**, p. 69–81. [31](#), [33](#)
- Swendsen R. H. et Wang J.-S. (1987). *Nonuniversal Critical Dynamics in Monte Carlo Simulations*. Physical Review Letters **58**(2), p. 86–88. [11](#)

- van Beijeren H. et Nolden I. (1987). *The Roughening Transition*. Dans Schommers W. et von Blanckenhagen P., éditeurs, *Structure and Dynamics of Surfaces II*, volume 43 de *Topics in Current Physics*, chapitre 7, p. 259–300. Springer-Verlag. 29
- Villain J. et Lançon F. (1989). *Dynamique du lissage d’une surface cristalline en dessous de sa transition rugueuse*. C. R. Acad. Sci. Paris **309**, p. 647–652. 31
- Villain J. et Pimpinelli A. (1995). *Physique de la croissance cristalline*. Éditions Eyrolles et Commissariat à l’Énergie Atomique. 31, 32, 33, 60
- Wolff U. (1989). *Collective Monte Carlo Updating for Spin Systems*. Physical Review Letters **62**(4), p. 361–364. 11
- Yafet Y. et Gyorgy E. (1988). *Ferromagnetic strip domains in an atomic monolayer*. Physical Review B **38**(13), p. 9145–9151. 142
- Yamashita K., Bonzel H. et Ibach H. (1981). *Steady State Shapes of Periodic Profiles on (110), (100) and (111) Surfaces of Nickel*. Applied Physics **25**, p. 231–238. 30, 30, 30, 31

résumé / abstract

Surfaces and interfaces studies in the framework of statistical mechanics

Thesis presented in french by **Erwan ADAM**, CEA Grenoble, UJF Grenoble I, July 1999.

Abstract

We investigate, in this dissertation, systems which exhibit surfaces or interfaces. The description is based on statistical mechanics. In this framework, the Monte Carlo simulations allow us to calculate thermodynamical quantities describing a system as well as its evolution with time. Indeed, we introduce a set of algorithms that are suitable to solve a dynamic problem.

The smoothing of grooves artificially made in a crystal surface is considered theoretically and numerically. We describe a kinetic attraction between steps which leads to a

faceting of the surface in agreement with numerical simulations. The structural evolution of a multi-layer as a function of the annealing temperature is also investigated. We show that simulations are able to define a correlation between the structural properties and the magneto-resistance of the multi-layer.

The case of a thin layer of binary alloy is studied. We show that, in some cases, it is possible to calculate exactly the phase diagram of the ground states. At non zero temperature, the case of a face-centered cubic lattice with (001) surfaces is investigated. In most cases, this system exhibits an order induced by the surface. But, for some values of the interactions, we observe a disorder induced by the surface and even a wetting of the ordered bulk by a disordered layer at the surface.

Finally, we introduce a modeling of the magnetic domains with magnetization perpendicular to a thin layer. A decomposition of the layer in square meshes allows us to calculate the magneto-static energy of any magnetic configuration. We show that the ground state is made of stripes. We present Monte Carlo simulations at equilibrium and then for configurations which are out of equilibrium.

Keywords : Statistical mechanics, Monte Carlo, Surfaces, Interfaces, Thin layers, Binary alloys, Magnetic domains, Ground states

Études de surfaces et d'interfaces dans le cadre de la physique statistique

Thèse présentée en français par **Erwan ADAM**, CEA Grenoble, UJF Grenoble I,
Juillet 1999.

Résumé

Les études présentées dans ce mémoire concernent des systèmes contenant des surfaces ou des interfaces. Nous utilisons une description issue de la physique statistique. Dans ce cadre, la méthode de Monte Carlo permet d'avoir accès aux propriétés thermodynamiques d'un système et également à son évolution au cours du temps. En effet, nous introduisons une classe d'algorithmes qui permet de décrire un problème dynamique.

La relaxation de sillons creusés artificiellement sur une surface est étudiée théoriquement et numériquement. Nous décrivons une attraction cinétique entre marches qui

permet d'expliquer l'apparition de facettes dans les simulations. Par ailleurs, l'évolution structurale d'une multicouche en fonction de la température de recuit est envisagée. Nous montrons alors que les simulations permettent de définir une corrélation entre structure et magnéto-résistance.

Le cas d'une couche mince constituée d'un alliage binaire est ensuite traité. Nous montrons qu'il est possible, dans certains cas, de calculer le diagramme de phases à température nulle de manière exacte. À température non nulle, le réseau cubique à faces centrées avec surfaces (001) est étudié. Le plus souvent, l'ordre subsiste en surface lorsque la structure se désordonne en volume. Pourtant, pour certaines valeurs des interactions, on observe un comportement de désordre induit par la surface et même de mouillage du volume ordonné par une couche désordonnée en surface.

Finalement, nous introduisons une modélisation des domaines magnétiques d'aimantation perpendiculaire à une couche mince. Un maillage de la couche mince nous permet de calculer l'énergie magnétostatique d'une configuration magnétique quelconque. Nous montrons que les structures en rubans sont stabilisées à température nulle. Nous donnons également des résultats obtenus par simulation Monte Carlo d'abord à l'équilibre puis pour des configurations hors équilibre.

Mots-clés : Physique statistique, Monte Carlo, Surfaces, Interfaces, Couches minces, Alliages binaires, Domaines magnétiques, États fondamentaux