

THÈSE

présentée par

Thierry DEUTSCH

pour obtenir le grade de **DOCTEUR**
de l'**INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**
(Arrêté ministériel du 30 Mars 1992)

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

MODÉLISATION DES MULTICOUCHES MÉTALLIQUES Au(001)/Ni, Ag(001)/Ni ET Au(001)/Co

Date de soutenance : 26 Septembre 1995

Composition du jury

Monsieur	P. GUYOT	Président
Madame	J. THIBAUT	
Messieurs	F. DUCASTELLE	
	F. LANÇON	
	A. PIMPINELLI	Rapporteur
	V. PONTIKIS	Rapporteur

Thèse préparée au sein du
CEA – Département de **R**echerche **F**ondamentale sur la **M**atière **C**ondensée – GRENOBLE

Cette brochure a été composée grâce aux logiciels \TeX (Donald E. KNUTH), \LaTeX (Leslie LAMPORT), `french.sty` (Bernard GAULLE), `psfig.sty` (Trevor DARRELL), `dvips` (Tomas ROKICKI), `xdvi`, `xfig` et `gnuplot` mis gracieusement à la disposition de la communauté scientifique par leurs auteurs.

Imprimé le 8 février 2002

À Nathalie

Ce travail a été réalisé au sein du Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée, je tiens particulièrement à remercier J. CHAPPERT et A. BOURRET de m'avoir accueilli dans le Service de Physique des Matériaux et Microstructures.

Je remercie tous les membres du jury : P. GUYOT qui a accepté de présider mon jury, F. DUCASTELLE, J. THIBAUT, F. LANÇON et particulièrement A. PIMPINELLI et V. PONTIKIS qui ont accepté de juger ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance à F. LANÇON qui pendant trois ans à diriger ce travail, m'accordant nombre d'heures et de conseils sans jamais se départir de sa bonne humeur et à J. THIBAUT qui m'a apporté son soutien tout au long de cette thèse.

Je tiens à remercier P. BAYLE et J. EYMERY qui ont guidé mes pas lors de mon étude sur les multicouches métalliques et A. PASTUREL pour son aide et ses conseils précieux sur le calcul ab-initio.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans le concours des informaticiens du DRFMC (F. MERDRIGNAC, J.-Y. ANDRÉ, B. THOMAS et O. BLONDEL) et surtout de L. BILLARD qui par ses discussions et ses programmes de qualité m'a obligé à approfondir toujours plus mon travail.

Je voudrais également remercier A. MARTY, B. GILLES et A. CHAMBEROD pour leurs fructueuses et nombreuses discussions sur les expériences et mes calculs.

J'exprime enfin ma profonde sympathie à toutes les personnes rencontrées au laboratoire : B. PRAS, M. DYNNA et L. COLOMBET pour leur disponibilité et leur gentillesse,

B. RODMACQ, B. DIÉNY, J. VILLAIN, J. M. PÉNISSON, J. L. ROUVIÈRE, J. DESSUS et S. AUFFRET pour leur soutien sympathique,

J. L. VASSENT, C. COWACHE, S. YOUNG, M. L. GUETAZ, H. HOCQUETTE, B. MEVEL, V. GEHANNO et S. BOUAT avec qui j'ai partagé de bons moments.

Table des matières

Table des figures	xi
Liste des tableaux	xiii
Liste des symboles et abréviations	xv
Introduction	1
1 Potentiels interatomiques	3
1.1 Choix du potentiel interatomique	4
1.1.1 Fonctionnelle de l'énergie	4
1.1.2 Paramètres du potentiel	5
1.2 Ajustement des paramètres du modèle	6
1.2.1 Éléments purs	6
Réduction du nombre de paramètres	6
Constantes élastiques choisies	7
Choix des rayons de troncature et de coupure	8
1.2.2 Cas particulier du Ni	10
1.2.3 Cas particulier du Co	11
1.2.4 Résultats des ajustements des termes homoatomiques	12
1.2.5 Termes hétéroatomiques	13
1.3 Propriétés des éléments purs	14
1.3.1 Fautes d'empilement des plans denses	14
1.3.2 Surfaces	15
Énergies de surface	15
Relaxations de surface	15
1.3.3 Phonons	16
1.3.4 Températures de fusion et coefficients de dilatation	17
1.4 Alliages	19
Au-Ni	21
Ag-Ni et Au-Co	23

2	Relaxations numériques	27
2.1	Introduction	27
2.2	Multicouches expérimentales	28
2.2.1	Résultats expérimentaux antérieurs	28
2.2.2	Élaborations et caractérisations	29
2.3	Multicouches Au(001)/Ni	29
2.3.1	Les différentes structures étudiées	31
2.3.2	Épaisseur du Ni inférieure à 5 monocouches	33
	Stabilité du Ni pseudomorphe	33
	Comparaisons avec les expériences	33
2.3.3	Épaisseur de Ni plus large que 5 monocouches	34
	Stabilité des structures hexagonales du Ni	34
	Comparaisons avec les expériences	34
2.4	Films de Ni	35
2.4.1	Structure des films de Ni	35
2.4.2	Mécanisme d'échange entre un adatome de nickel et un atome d'or	36
2.5	Multicouches Ag(001)/Ni et Au(001)/Co	37
2.5.1	Ag(001)/Ni	37
2.5.2	Au(001)/Co	37
2.6	Conclusion	38
3	Stabilité et contraintes	47
3.1	Définitions	48
3.1.1	Déformations lagrangiennes	48
3.1.2	Dérivées	49
3.1.3	Coefficients élastiques	50
	Contraintes globales	50
	Constantes élastiques	51
3.2	Critère de stabilité	52
3.2.1	Stabilité d'un cristal	52
3.2.2	Matrice élastique de rigidité \mathcal{B}	53
3.2.3	Déformations biaxiales	53
	Valeurs propres de \mathcal{B}	54
	Vecteurs propres de \mathcal{B}	56
3.2.4	Discussion	57
3.3	Contraintes au niveau des interfaces Au/Ni	60
3.3.1	Définitions	61
3.3.2	Interfaces Au/Ni	62
	Profils des contraintes	62
	Contraintes appliquées sur le film de Ni	65
3.4	Conclusion	66
4	Structures électroniques	69
4.1	Introduction et explication	69
4.1.1	Théorie de la fonctionnelle de la densité	70
4.1.2	L'approximation LDA (local density approximation)	72

4.1.3	Approximations LMTO-ASA et FP-LMTO	72
	Fonctions d'onde	73
	Résolution du problème auto-consistant	74
	Théorème des forces	76
4.2	Calcul des énergies des fautes d'empilement	76
	Définition des différentes fautes d'empilement	76
	Paramètres du calcul	76
4.2.1	Au massif	77
4.2.2	Ni massif	78
4.2.3	Comparaison avec la méthode du second moment	78
4.2.4	Ni déformé biaxialement selon le paramètre de l'Au	81
4.3	Calcul des énergies de surfaces	83
4.4	Composés ordonnés d'Au-Ni équiatomiques	84
4.5	Conclusion	85
5	Croissance des multicouches	89
5.1	Introduction	89
5.2	Croissances des multicouches par dynamique moléculaire	90
5.2.1	Explications	90
	Algorithmes utilisés	90
	Description du système	91
	Dépôts étudiés	92
5.2.2	Sandwichs Au(001)/nNi/5Au	92
	Taux de remplissage	92
	Profil chimique	94
	Structures des sandwichs	95
5.2.3	Sandwichs Ag(001)/nNi/5Ag	99
	Taux de remplissage	99
	Profil chimique	99
5.2.4	Transformation structurale du Ni	100
5.2.5	Sandwich Au(001)/4Co/5Au	102
	Taux de remplissage	102
	Profil chimique	102
	Co quadratique	103
5.2.6	Conclusion	103
5.3	Énergies d'activation	103
5.3.1	Algorithme d'Ulitsky-Elber	105
	Chemin d'énergie minimale	107
	Explication de l'algorithme	107
	Améliorations apportées	109
5.3.2	Migration de lacune	110
5.3.3	Auto-diffusion sur la surface (001)	110
5.3.4	Mécanismes d'échange du Ni sur Ag(001), Au(001) et du Co sur Au(001)	113
5.3.5	Mécanismes d'échange d'un adatome d'Ag ou d'Au sur la surface Ni(110)	114
5.4	Conclusion	114

Conclusion	115
Conclusion	117
Résultats physiques	117
Outils numériques	118
Perspectives	118
Annexes	120
A Formules des contraintes et constantes élastiques	121
Expressions du potentiel utilisé	121
Expression des contraintes globales	123
Expression des constantes élastiques	123
B Critère de stabilité d'une chaîne linéaire	125
Bibliographie	136

Table des figures

1.1	Courbe schématique de $\Delta E_{hcp-cfc}$ en fonction de r_c	8
1.2	$\Delta E_{hcp-cfc}$ en fonction de r_c du Ni	9
1.3	Erreur commise sur les constantes élastiques en fonction de p et q	10
1.4	Relaxation de surface en fonction de q.	11
1.5	Courbes de dispersion des phonons l'Ag	18
1.6	Courbes de dispersion des phonons de l'Au	19
1.7	Courbes de dispersion des phonons du Ni	20
1.8	Enthalpie en fonction de T pour l'Ag	20
1.9	Déplacement atomique quadratique moyen du Ni en fonction de T	21
1.10	Diagrammes de phase de Au-Ni, Ag-Ni et Au-Co	22
1.11	Paramètre de maille en fonction de la composition du Ni dans Au-Ni	23
1.12	Énergies de formation par atome des structures Zn	24
2.1	Oscillations de RHEED du dépôt d'atomes de Ni sur Au(001)	30
2.2	Intensité du pic de RHEED due à la structure Ni(110)	31
2.3	Énergies de formation des multicouches Au(001)/Ni	32
2.4	Profils de distortion d'une multicouche Au(001)/Ni	39
2.5	Coupe parallèle aux interfaces d'une multicouche Au/Ni	40
2.6	Images de MEHR et calculées de 12 monocouches de Ni	41
2.7	Énergies de formation de Au(001)/Ni	42
2.8	Énergies de formation d'Au(001)/Ni/1Au	43
2.9	Mecanisme d'échange entre un adatome de Ni et un atome d'Au	44
2.10	Énergies de formation des multicouches Ag(001)/Ni	45
2.11	Énergies de formation des multicouches Au(001)/Co	45
2.12	Distances mesurées par EXAFS dans AuCo	46
3.1	Variation de r^{ij} lors d'une déformation	51
3.2	Schéma de la maille du Ni quadratique	54
3.3	Courbes de valeurs des quatres critères de stabilité d'un Ni déformé biaxialement	56
3.4	Schéma des deux déformations \mathcal{L}_4 et \mathcal{L}_2	58
3.5	Phases hexagonales construites à partir d'un cisaillement inhomogène des plans (200)	58
3.6	Contrainte biaxiale s et paramètre de maille a_\perp en fonction de la déformation quadratique du Ni	60
3.7	Schéma des liaisons intersectées par un volume donné	62

3.8	Courbes des contraintes locales σ_{zz} pour différentes multicouches Au/Ni . . .	63
3.9	Courbes des contraintes locales σ_{xx} pour différentes multicouches Au/Ni . . .	64
3.10	Courbes des contraintes locales σ_{yy} pour différentes multicouches Au/Ni . . .	64
3.11	Contraintes σ_{xx} et σ_{yy} de la couche Au/Ni	65
3.12	Contraintes appliquées sur le film de Ni σ_{xx} , σ_{yy} σ_{zz}	66
4.1	Définitions des phases cfc, hcp et 4H et des fautes d'empilement	77
4.2	Contributions énergétique de chaque plan dense pour e_2 et e_4	79
4.3	Schéma des atomes	80
4.4	Courbes des énergies des phases cfc et hcp déformées	81
4.5	Énergies de formation corrigées des multicouches Au(001)/Ni	83
4.6	Schéma de la super-cellule pour le calcul de l'énergie de surface Au(001)/Ni.	87
4.7	Structures de composés ordonnés d'alliages binaires	88
5.1	Schéma de la boîte périodique	91
5.2	Courbes de la croissance des sandwichs Au(001)/4Ni/5Au, Au(001)/7Ni/5Au et Au(001)/11Ni/5Au	93
5.3	Profils chimiques des sandwichs Au(001)/Ni	94
5.4	Distortion d'un sandwich Au(001)/4Ni/5Au	95
5.5	Vues de dessus des sandwichs Au(001)/nNi/5Au	96
5.6	Vues de côté des sandwichs Au(001)/nNi/5Au	97
5.7	Courbes de la croissance des sandwichs Ag(001)/4Ni/5Au et Ag(001)/10Ni/5Ag	98
5.8	Profils chimiques des sandwichs Ag(001)/4Ni/5Ag et Ag(001)/10Ni/5Ag	99
5.9	Vue de dessus d'une monocouche de Ni sur Ag(001)	100
5.10	Vues de dessus du films de Ni à différentes épaisseurs	101
5.11	Courbes de la croissance du sandwich Au(001)/4Co/5Au	102
5.12	Profil chimique du sandwich Au(001)/4Co/5Au	103
5.13	Distortion d'un sandwich Au(001)/4Co/5Au	104
5.14	Vues du sandwich Au(001)/4Co/5Au	104
5.15	Définition de l'énergie d'activation	105
5.16	Schéma du chemin d'énergie minimale	107
5.17	Principe de la relaxation numérique	108
5.18	Principe de calcul du chemin d'énergie minimale	108
5.19	Vues des mécanismes d'auto-diffusion sur la surface (100)	111
B.1	Chaîne linéaire périodique	125
B.2	Chaîne dimérisée	126
B.3	Vue de la chaîne linéaire relaxée numériquement.	127
B.4	Trois courbes de dispersion de la chaîne linéaire avant, pendant et après l'in- stabilité. Les valeurs imaginaires de ω sont représentées par les valeurs négatives.	128

Liste des tableaux

1.1	Caractéristiques structurales de l'Ag, Au, Ni et Co	3
1.2	Constantes élastiques expérimentales et calculées avec les paramètres ajustés pour stabiliser exactement la structure expérimentale du Co	12
1.3	Valeurs des paramètres pour la partie répulsive de paire	12
1.4	Valeurs des paramètres pour la partie attractive à N corps	12
1.5	r_0 , E_{coh} , constantes élastiques pour Ag, Au, Ni et Co	13
1.6	Valeurs des paramètres croisés pour la partie répulsive de paire	13
1.7	Valeurs des paramètres croisés pour la partie attractive	14
1.8	Différence d'énergies des phases hcp et 4H et énergies des fautes d'empilement	15
1.9	Énergies des surfaces (111), (100) et (110)	16
1.10	Relaxation de surfaces d'Ag, d'Au, de Ni ou de Co	17
1.11	T_f , α_s , ΔV_m et ΔH	24
1.12	E_f et a de composés ordonnés pour une composition Au-Ni à 50%	25
1.13	E_f par atome des alliages désordonnés AuNi, AgNi et AuCo	25
2.1	E_f de films de Ni en fonction du nombre de plans d'Au en surface	36
2.2	Comparaison des distances partielles d'EXAFS et simulées	38
4.1	Énergies des phases hcp et 4H et de fautes d'empilement de Au	77
4.2	Énergies des phases hcp et 4H et des fautes d'empilement du Ni	78
4.3	Valeurs de e_2 et e_4	81
4.4	Énergies de surface calculées par LMTO de Au(001), Ni(001), Au(001)/1Ni et Au(001)/1Ni/1Au	84
4.5	Énergies de formation de composés ordonnés Au/Ni	85
5.1	Nombre de sauts par atome/s en fonction de l'énergie d'activation	106
5.2	Énergies de migration de lacune	110
5.3	Énergies d'auto-diffusion sur la surface (001)	112
5.4	Énergies des mécanismes d'échange sur une surface (001)	113
5.5	Énergies des mécanismes d'échange sur une surface (110)	114

Liste des symboles et abréviations

α, γ	coordonnées x, y, z
$\overline{\overline{\eta}}, \eta_I$	tenseur des déformations lagrangiennes et ses composantes en notation de Voigt
$\overline{\overline{\sigma}}, \sigma_I$	tenseur des contraintes macroscopiques du système et ses composantes en notation de Voigt
A, β, p et q	paramètres du potentiel
B	module de rigidité
$\mathcal{B}, \mathcal{B}_{\alpha\beta\gamma\delta}$ ou \mathcal{B}_{IJ}	matrice 6×6 (en notation de Voigt) de contraintes-déformations ou élastique de rigidité et ses coefficients. Sa diagonalisation définit les critères de stabilité de la structure étudiée.
$C_{\alpha\beta\gamma\delta}$ ou C_{IJ}	constantes élastiques du système. En utilisant la notation de Voigt, ils forment une matrice 6 × 6 symétrique.
$E(\{\vec{r}_i\})$	Énergie potentielle du système, invariant par translation et rotation
E_{coh}	Énergie de cohésion
i, j	indice de l'atome i ou de l'atome j
I	indice utilisé avec la notation de Voigt : 1 = (x, x), 2 = (y, y), 3 = (z, z), 4 = (y, z), 5 = (x, z), 6 = (x, y)
$n(E), n(\vec{r})$	densité électronique d'énergie E ou au point \vec{r}
N	nombre d'atomes du système considéré
\vec{r}	vecteur de position d'un atome
r_0	distance interatomique
r_c	rayon de coupure du potentiel utilisé, définissant sa portée
r_t	rayon de troncature du potentiel utilisé, c.-à-d. valeur du rayon à partir duquel la fonction exponentielle est remplacée par un polynôme du cinquième degré.

CEM	théorie du milieu effectif corrigé
DFT	théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)
EAM	méthode de l'atome entouré (embedded-atom method)
EJM	épitaxie par jet moléculaire
EXAFS	«Extended x-ray absorption fine structure» structure fine d'absorption X après seuil
LDA	approximation de la densité électronique locale dans le cadre de la DFT (Local Density Approximation)
LMTO-ASA, FP-LMTO	base d'orbitales de «muffin-tin» linéarisées (Linear Muffin Tin Orbital), approximation des sphères atomiques (Atomic Sphere Approximation) ou potentiel complet (Full Potential)
MEHR	microscopie électronique à haute résolution
RGL	potentiel de ROSATO, GUILLOPÉ et LEGRAND qui est le potentiel utilisé dans cette thèse
RHEED	diffraction d'électrons de grandes énergies (Reflexion High Energy Electron Diffraction)
RX	rayons X
TB	méthode des liaisons fortes (Tight-Binding Method)

Les longueurs sont généralement mesurées en angström (\AA). Les énergies potentielles ou de formation par atome sont données en électron-volt (eV) ou meV et les énergies de surface ou de formation par unité de surface en J/m^2 , mJ/m^2 ou $meV/\text{\AA}^2$.

$$kT = 1 \text{ eV} \iff T \simeq 12000 \text{ K} (11604.5 \text{ K})$$

$$kT \simeq \frac{1}{40} \text{ à température ordinaire } (T \simeq 300 \text{ K})$$

Introduction

La phrase qui précède celle-ci ne figure pas dans le livre. Elle est absente. Enfouie. Fossilisée sous la terre, solide et creuse comme une pierre du Lot.

Jean-Baptiste HARANG (*Les spaghettis d'HITLER*)

Les multicouches métalliques que nous étudions sont réalisées par la technique d'élaboration par épitaxie à jets moléculaires (EJM). Cette technique permet de contrôler et d'interrompre la croissance à moins d'une monocouche d'atomes près. Une épitaxie consiste à réaliser un empilement atomique sur un substrat cristallin. Des propriétés intéressantes résultent du caractère bidimensionnel de ces matériaux et de l'augmentation de la densité des interfaces. Une ingénierie nouvelle des structures métalliques épitaxiées s'est développée pour leurs propriétés magnétiques (têtes de lecture, capteurs).

La présente étude portera sur la structure et la croissance de certaines de ces multicouches métalliques, Au(001)/Ni, Ag(001)/Ni et Au(001)/Co en fonction de l'épaisseur du film de Ni ou de Co. Ce sont des systèmes qui certes ont des propriétés intéressantes, mais qui ont surtout été choisis comme systèmes modèles pour étudier la croissance et la relaxation de couches fortement contraintes. En général, il est d'autant plus facile d'obtenir une épitaxie que le désaccord paramétrique est faible. Pour nos trois systèmes, il est environ de 15%. Nous sommes donc, a priori, dans des cas défavorables. Mais, dans certains cas, les contraintes épitaxiales stabilisent des structures cristallographiques métastables qui n'existent pas normalement dans la nature. Cet effet de taille est souvent plus facilement pris en compte par des potentiels semi-empiriques, que l'effet chimique (tendance à la formation de composés définis).

Le premier chapitre sera consacré à la définition et la validation de notre potentiel semi-empirique basé sur l'approximation du second moment de la méthode des liaisons fortes. Nous montrerons particulièrement les qualités et les limitations de ce potentiel pour tenir compte de toutes les propriétés physiques.

Le deuxième chapitre abordera le sujet de la thèse, à savoir l'étude structurale par relaxation numérique de ces multicouches Au(001)/Ni, Ag(001)/Ni et Au(001)/Co, en fonction de l'épaisseur du Ni ou du Co. Le système Au/Ni a été étudié plus en détail. Nous montrerons qu'une transformation structurale se produit dans ces trois systèmes, et qu'une ségrégation en surface d'atomes d'Ag ou d'Au permet de stabiliser une structure pseudomorphe.

Le troisième chapitre étudiera l'influence des contraintes qui sont importantes dans les multicouches Au/Ni. Nous définirons d'abord un critère de stabilité qui nous indiquera si la structure quadratique du Ni est stable ou instable en fonction d'une déformation biaxiale. Puis, nous calculerons le champ de contraintes du film de Ni exercées par l'Au.

Pour valider complètement notre potentiel, notamment sur l'aspect chimique de nos matériaux, en tenant compte de l'aspect électronique, nous calculerons par une méthode ab-initio (LMTO), les énergies des phases hexagonales hcp et 4H du Ni déformé ou non, des fautes d'empilement, de surface et d'alliages ordonnés dans le système Au/Ni. Nous comparerons nos calculs aux valeurs données par notre potentiel. Nous montrerons qu'il donne en général les bonnes tendances.

Enfin, dans le cinquième chapitre, nous étudierons la croissance de ces multicouches par dynamique moléculaire. Ceci nous permet de nous affranchir de l'hypothèse des interfaces abruptes. Nous verrons que nous observons bien une transformation structurale lors du dépôt des atomes de Ni. Nous finirons, grâce aux calculs des énergies d'activation, par l'étude des processus de diffusion intervenant lors de la croissance, notamment de mécanismes d'échange.

1

Potentiels interatomiques Ag, Au, Co et Ni

Une quête commence toujours par la Chance du Débutant. Et s'achève toujours par l'Épreuve du Conquérant.

Paulo COELHO (L'Alchimiste)

Toutes nos simulations s'appuient sur le potentiel interatomique que nous avons choisi. Nous devons, avant de commencer l'étude des multicouches, définir et tester notre modèle de potentiel.

Ce potentiel doit être assez simple, pour pouvoir simuler des structures comportant quelques milliers d'atomes, ou des croissances de l'ordre de la picoseconde ; mais assez élaboré pour rendre compte des aspects physiques ou chimiques de nos éléments.

Dans ce chapitre, nous définissons les différents paramètres régissant la forme du potentiel, pour les quatre éléments constituant nos multicouches : Ag, Au, Ni et Co. Leur structure et leurs paramètres sont présentés dans le tableau 1.1.

L'Ag et l'Au ont la même structure cubique faces centrées et un paramètre de maille similaire. On comparera l'épitaxie du nickel sur ces différents métaux. De même, le Ni et le Co ont un volume atomique voisin, mais des structures différentes.

éléments	N° atomique	masse (g.mol ⁻¹)	structure	maille (Å)
Ag	47	107.868	cfc	4.0644
Au	79	196.967	cfc	4.0701
Ni	28	58.710	cfc	3.5157
Co	27	58.933	hcp	a = 2.507 c/a = 1.6228

TAB. 1.1: *Caractéristiques structurales de l'Ag, Au, Ni et Co*

Pour montrer ses qualités, mais aussi ses limitations, nous comparons les valeurs calculées de diverses grandeurs à leurs valeurs expérimentales.

1.1 Choix du potentiel interatomique

Le potentiel interatomique que nous utilisons pour simuler nos multicouches est un potentiel simple à quatre paramètres qui provient de la méthode des liaisons fortes (Tight-Binding Method) approximée au second moment (DUCASTELLE [1]). On trouvera une explication détaillée de la méthode des liaisons fortes avec les différentes approximations utilisées dans le livre de Marie-Catherine DESJONQUÈRES et Daniel SPANJAARD [2].

1.1.1 Fonctionnelle de l'énergie

Brièvement, le modèle des liaisons fortes est utilisé, lorsque la contribution principale à l'énergie de cohésion du solide est due à des électrons qui restent localisés. Par exemple, pour les métaux de transition, les électrons de la bande d restent assez localisés dans le solide autour de chaque atome. Les orbitales atomiques sont alors utilisées comme base d'orbitales pour résoudre l'hamiltonien et calculer ainsi les différentes propriétés du solide. L'idée principale est, que l'énergie de bande $E_{bande} = \int_{-\infty}^{E_F} \epsilon n(\epsilon) d\epsilon$, pilote les propriétés notamment de type structural.

La diagonalisation de l'hamiltonien donne ensuite les fonctions d'onde des électrons pour calculer la densité électronique et les propriétés du système.

L'approximation au second moment consiste à approximer la densité électronique $n(E)$ dépendant de E , par une bande rectangulaire. L'énergie de bande E_{bande} est, dans ce cas, directement proportionnelle à la largeur de la bande. Un terme répulsif est ensuite rajouté pour assurer la stabilité du réseau.

Si nous considérons une décroissance exponentielle du recouvrement des orbitales atomiques avec la distance, nous obtenons la forme du potentiel interatomique dit de ROSATO-GUILLOPÉ-LEGRAND [3]. Nous pouvons alors écrire l'énergie d'un système composé de N atomes :

$$E = \sum_{i,j}^N A_{ij} \exp \left\{ -p_{ij} \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right\} - \sum_i^N \left[\sum_j^N \beta_{ij}^2 \exp \left\{ -2q_{ij} \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right\} \right]^{1/2} \quad (1.1)$$

Le paramètre r_0 est la distance des plus proches voisins à 0 K. Il ne dépend que de la nature des atomes i et j et il est uniquement introduit pour normaliser les distances. r_{ij} est la distance entre les atomes i et j . A_{ij} , p_{ij} , β_{ij} et q_{ij} sont des paramètres du potentiel ne dépendant que de la nature des atomes i et j . Le premier terme correspond au terme répulsif de type BORN-MAYER et le second est le terme de bande.

Ce modèle a permis de retrouver la variation parabolique de l'énergie de cohésion et du module de cisaillement [4], en fonction du remplissage de la bande d pour les trois séries des métaux de transition (voir pour une revue d'ensemble DUCASTELLE[1]). ROSATO et al.[3] ont reproduit aussi avec ce potentiel de nombreuses propriétés des métaux de transition.

Ce potentiel est utilisé dans le laboratoire Métallurgie Physique DRFMC/SP2M. Il a fait l'objet de diverses améliorations, notamment l'ajout d'un polynôme de raccordement

des fonctions exponentielles à zéro pour adoucir l'effet du rayon de coupure, ce qui a permis d'obtenir de meilleures courbes de phonons. Les termes croisés Au-Ni ont été validés sur les solutions solides Au-Ni par Joël EYMERY dans sa thèse [5].

Il est à souligner toutefois, que la méthode des liaisons fortes ne justifie aucunement l'emploi de l'approximation du second moment pour les métaux nobles comme l'Ag et l'Au. Pour ces métaux nobles, la bande d étant remplie, elle se trouve en-dessous du niveau de Fermi et ne contribue donc pas à l'énergie de cohésion. Par ailleurs, pour le Ni qui se trouve en fin de bande, l'hybridation des électrons d avec les électrons s est assez importante et n'est pas prise en compte dans la méthode des liaisons fortes. Nous verrons néanmoins dans le prochain paragraphe, que nous obtenons d'excellents accords sur les constantes élastiques pour les métaux nobles notamment pour l'Ag, et que celles du Ni sont correctement ajustées. L'emploi de ce potentiel est donc justifié par son aspect opérationnel.

Dans ce travail, nous emploierons cette fonctionnelle semi-empirique pour simuler des systèmes contenant de l'Ag, de l'Au, du Ni et du Co. Elle est similaire à d'autres potentiels utilisés pour décrire les interactions dans les métaux, en particulier à l'approche empirique de FINNIS et SINCLAIR [6]. La méthode de l'atome entouré (Embedded Atom Method – EAM [7]) s'appuie sur l'approximation locale (Local Density Approximation – LDA) de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory – DFT [8]). Elle comporte aussi deux termes, un terme répulsif de paire et un terme dit de bande. La sommation intervenant dans le terme de bande est remplacée par la densité électronique locale, et la racine carrée par une fonction plus générale «d'enfouissage» qui est souvent déterminée par un ajustement à partir de l'équation d'état de ROSE [9].

1.1.2 Paramètres du potentiel

Pour limiter le temps de calculs, un rayon dit de troncature r_t doit être introduit pour chaque fonction exponentielle du potentiel. De plus, pour éviter une coupure discontinue, nous introduisons une fonction de raccord pour raccorder la fonction exponentielle tronquée à zéro. Nous avons alors un autre rayon r_c de coupure de l'interaction. Nous verrons plus loin que ce raffinement nous permet d'obtenir de meilleures courbes de phonons. Il permet aussi d'éviter des erreurs dans les méthodes numériques, en particulier les minimisations.

Pour pouvoir calculer toutes les grandeurs nécessaires telles que les forces entre atomes et les constantes élastiques, nous devons nous assurer que la fonction définie par la réunion d'une exponentielle et d'une fonction de raccord est dérivable deux fois en tout point, notamment aux rayons de troncature r_t et de coupure r_c . Six conditions sont donc requises pour définir la fonction de raccord. Nous utilisons la fonction la plus simple définie de manière unique par r_t et r_c : un polynôme du cinquième degré (voir annexe A).

Pour résumer, huit paramètres sont utilisés pour définir le potentiel interatomique d'un corps pur :

- pour la partie répulsive : A , p , r_t^p et r_c^p
- pour la partie attractive : β , q , r_t^q et r_c^q .

En fait, nous verrons (p. 8), que fixer les quatre paramètres r_t^p , r_c^p , r_t^q et r_c^q , se ramène à déterminer un rayon de coupure r_c pour stabiliser la phase cfc ou hcp. Pour simuler les multicouches Au/Ni, nous avons donc besoin de deux jeux de cinq paramètres pour chaque élément pur, et un autre jeu de cinq paramètres pour le terme hétéroatomique Au-Ni. Nous

avons alors un total de 15 paramètres dont trois concernent les coupures.

1.2 Ajustement des paramètres du modèle

Après avoir choisi la fonctionnelle du potentiel interatomique dans le paragraphe précédent, nous devons maintenant déterminer numériquement les valeurs des paramètres. Nous commencerons par les termes monoatomiques. L'ajustement sur l'Ag, l'Au et le Ni est identique, quoique le cas du Ni se différencie pour des raisons de convergence numérique. Le Co du fait de sa structure hexagonale, a deux paramètres au lieu d'un pour définir sa maille. Enfin, nous nous occuperons des termes hétéroatomiques.

1.2.1 Éléments purs

Les trois grandeurs physiques que nous devons reproduire au mieux par notre ajustement sont :

E_{coh} : l'énergie de cohésion nous définit une échelle d'énergie correcte qui nous permettra de comparer différentes structures et de calculer des énergies de formation.

r_0 : le réseau de la structure considérée doit être stable pour la distance interatomique r_0 . Dans une structure cfc, du fait de ses symétries, les trois axes x , y et z sont équivalents. De plus, notre potentiel est à symétrie sphérique. Pour l'ajustement de r_0 , nous n'avons qu'à considérer la dérivée de l'énergie en fonction de la distance interatomique r , $\partial E / \partial r$ qui est directement proportionnelle à la pression globale.

B : le module de rigidité du cristal qui intervient lors des déformations isotropes que subit le matériau, lors d'une compression par exemple.

Réduction du nombre de paramètres

Nous pouvons réduire le nombre de nos paramètres principaux de quatre à deux, grâce aux relations sur les deux premiers paramètres E_{coh} et r_0 . Ces deux relations sont des équations linéaires en A et β . Nous avons généralisé le calcul de ROSATO [3] aux n premiers voisins.

Soit $E(r_s)$, l'énergie potentielle par atome en fonction de la distance interatomique de la structure r_s . Les deux premières conditions s'écrivent :

$$E(r_0) = E_{coh} \quad (1.2)$$

$$\frac{dE}{dr_s}(r_0) = 0 \quad (1.3)$$

où le membre de gauche de la relation 1.3 est la dérivée où le membre de gauche de la relation 1.3 est la dérivée de l'énergie par rapport à la distance interatomique de la structure r_s .

Si nous définissons pour un atome pris comme origine, $r = r_s d_k$ la distance en Å à ses voisins de la couche k et Z_k le nombre de ses k^e voisins, nous pouvons alors écrire les deux

équations suivantes à partir de l'expression (1.1) : suivantes à partir de l'expression (1.1) :

$$E_{coh} = A \sum_k Z_k \exp \{-p(d_k - 1)\} - \beta \left[\sum_k Z_k \exp \{-2q(d_k - 1)\} \right]^{1/2} \quad (1.4)$$

$$0 = -A \frac{p}{r_0} \sum_k Z_k d_k \exp \{-p(d_k - 1)\} + \beta \frac{q}{r_0} \frac{\sum_k Z_k d_k \exp \{-2q(d_k - 1)\}}{[\sum_k Z_k \exp \{-2q(d_k - 1)\}]^{1/2}} \quad (1.5)$$

En définissant les quatre quantités ϵ_q , δq , ϵ_p et δ_p ,

$$\begin{aligned} \epsilon_q &= \left[\sum_k Z_k \exp \{-2q(d_k - 1)\} \right]^{1/2} \\ \epsilon_q \delta_q &= \sum_k d_k Z_k \exp \{-2q(d_k - 1)\} \\ \epsilon_p &= \sum_k Z_k \exp \{-p(d_k - 1)\} \\ \delta_p &= \sum_k d_k Z_k \exp \{-p(d_k - 1)\} \end{aligned} \quad (1.6)$$

les deux équations deviennent :

$$E_{coh} = A\epsilon_p - \beta\epsilon_q \quad (1.7)$$

$$0 = A p \delta_p - \beta q \delta_q \quad (1.8)$$

En introduisant $\zeta = (\delta_q \epsilon_p) / (\delta_p \epsilon_q)$, on obtient finalement :

$$A = - \frac{q E_{coh}}{\epsilon_p (p \zeta^{-1} - q)} \quad (1.9)$$

$$\beta = - \frac{p E_{coh}}{\epsilon_q (p - q \zeta)} \quad (1.10)$$

Grâce à ces formules, nous réduisons alors le nombre de paramètres nécessaires à deux. L'énergie de cohésion et le paramètre du réseau sont alors exactement égaux aux valeurs expérimentales. Ces formules sont aisément généralisables à notre potentiel dont les fonctions constructives sont des fonctions définies par partie.

Constantes élastiques choisies

Pour décrire nos éléments notamment lorsque nous leur faisons subir des déformations, toutes les constantes élastiques B , C' , C_{44} et C_{12} devraient être correctement ajustées. Or, nous n'avons que deux paramètres principaux : p et q . Nous nous sommes aperçus, en effet, que les rayons de coupure qui peuvent être considérés comme des paramètres, n'agissent pratiquement pas sur l'amélioration des constantes élastiques. Comme nous avons déjà une condition avec l'ajustement sur le module de rigidité B , nous ne pouvons ajuster au mieux qu'une autre constante élastique. Nous choisissons $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ qui caractérise la résistance au cisaillement le long du plan (110), alors que C_{44} est plutôt une mesure de la résistance au cisaillement le long du plan (100). Nous avons essayé comme Joël EYMERY dans sa thèse, d'ajuster sur d'autres constantes élastiques. Les ajustements trouvés n'étaient pas meilleurs.

Il nous reste maintenant à définir les valeurs des rayons de troncature et de coupure.

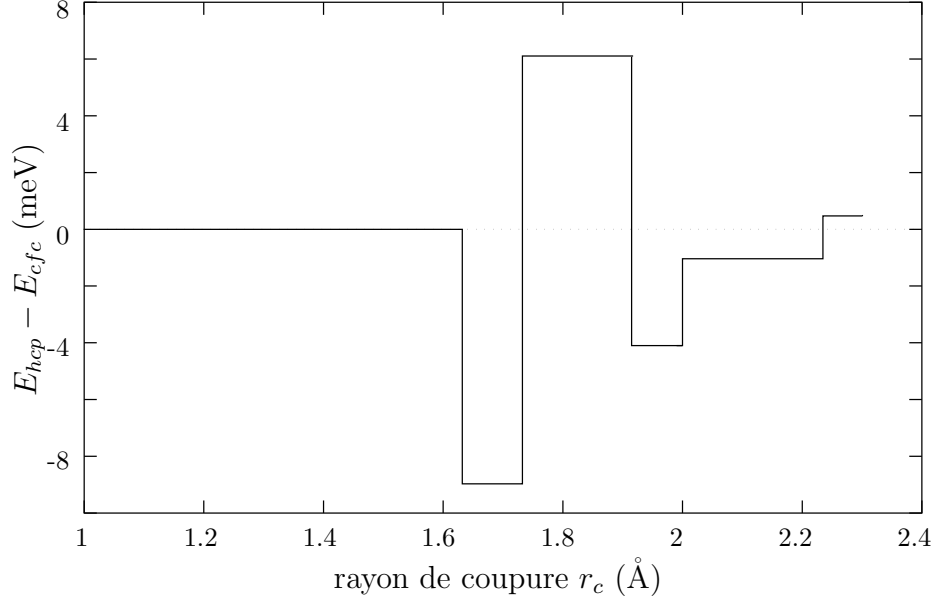


FIG. 1.1: Variation de la différence d'énergie entre les phases hcp et cfc en meV en fonction du rayon de coupure r_c , en prenant $A = 0.15$, $\beta = 1.15$, $p = 10$ et $q = 3$.

Choix des rayons de troncature et de coupure

Nous déterminons le rayon de troncature r_t en fonction du rayon de coupure r_c . À rayon de coupure r_c donnée, il n'existe qu'un seul polynôme de raccord du cinquième degré pour chaque valeur de r_t . L'idée directrice est alors, d'obtenir une fonction complète (exponentielle plus polynôme de raccord) sans point d'inflexion, comme c'est le cas pour la fonction exponentielle. Nous cherchons pour cela, la valeur de r_t telle que le polynôme de raccord associé a la dérivée seconde la plus décroissante possible, sans oscillation entre r_t et r_c .

À cause d'une propriété particulière de la fonction exponentielle ($f(a+b) = f(a)f(b)$), la différence $r_c - r_t$ est indépendante de la valeur de r_c et dépend uniquement de la décroissance de l'exponentielle (p ou $2q$).

Nous avons regardé aussi l'influence du rayon de coupure r_c sur les différents paramètres à ajuster, et nous avons constaté qu'il n'intervient pas dans l'ajustement. Nous avons alors décidé de prendre les deux rayons de coupure égaux, celui de la partie répulsive et celui de la partie attractive. Ceci nous laisse un dernier paramètre à ajuster, *i.e* le rayon de coupure r_c .

C'est ce rayon de coupure qui détermine de façon cruciale la stabilité des structures cfc et hcp l'une par rapport à l'autre. François WILLAIME [10] a calculé pour le zirconium la différence d'énergie entre le cfc et le hcp. De même, pour nos quatre éléments, nous avons calculé en fonction du rayon de coupure, la différence d'énergie $\Delta E = E_{hcp} - E_{cfc}$. Nous trouvons qu'il existe une fenêtre de valeurs de r_c aux alentours de $1.9r_0$, où le cfc est la structure la plus stable.

En effet, les quatre quantités ϵ_q , δ_q , ϵ_p et δ_p définies par l'expression 1.6 ϵ_p et δ_p définies par l'expression 1.6 dépendent de la structure définie par les deux suites $\{Z_k\}$ et $\{d_k\}$. Ces deux suites sont différentes pour la structure cfc et hcp, seulement à partir du troisième terme.

En utilisant l'expression 1.7, nous pouvons écrire En utilisant l'expression 1.7, nous pou-

vons écrire la différence d'énergie entre les phases cfc et hcp :

$$\Delta E = E_{hcp} - E_{cfc} = A(\epsilon_p^{hcp} - \epsilon_p^{cfc}) - \beta(\epsilon_q^{hcp} - \epsilon_q^{cfc}) \quad (1.11)$$

Pour nous rendre compte de l'influence de la coupure, nous pouvons négliger alors le premier terme de l'expression 1.11, premier terme de l'expression 1.11, qui est environ dix fois inférieur au second terme. Nous considérons ainsi uniquement les termes de bande. Ceci revient d'ailleurs à utiliser le théorème de forces d'Andersen pour les structures électroniques [11].

Nous traçons alors la figure 1.1 qui nous montre en fait que c'est entre les troisièmes voisins du hcp ($x=1.633$) et les troisièmes voisins du cfc ($x=1.732$) que nous aurons la structure hcp plus stable que celle du cfc et avec la plus grande différence d'énergie. Au contraire, entre les troisièmes voisins du cfc ($x=1.732$) et les cinquièmes voisins du hcp ($x=1.915$), la structure cfc sera plus stable que le hcp et avec la plus grande différence d'énergie.

Notons cependant que ce calcul omet que les grandeurs A et β sont aussi ajustées en fonction du rayon de coupure r_c . Nous avons tracé la différence d'énergie $\Delta E = E_{hcp} - E_{cfc}$ pour le Ni en fonction du rayon de coupure sur la figure 1.2. Chaque point est la différence d'énergie entre la phase hcp et cfc, **en ayant ajusté tous les paramètres du potentiel** pour chaque valeur de r_c .

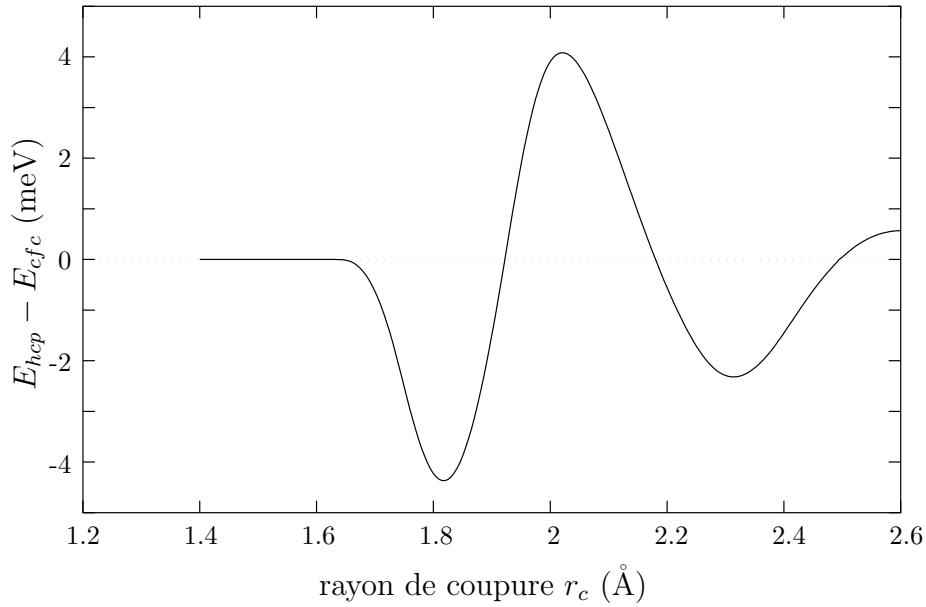


FIG. 1.2: Variation de la différence d'énergie en meV entre le hcp et le cfc en fonction du rayon de coupure r_c pour le Ni. L'ajustement est effectué à chaque point pour le Ni cfc.

Nous insistons de nouveau sur le fait, que jouer sur la portée du rayon de coupure est le seul moyen, avec ce potentiel dérivé de la méthode des liaisons fortes approximée au second moment, de stabiliser la phase cfc (ou hcp dans le cas du cobalt) par rapport à la phase hcp (ou cfc). Cette procédure seule nous permet d'avoir l'énergie de fautes d'empilement la plus grande possible avec ces potentiels.

La méthode des liaisons fortes montre que le quatrième et même le cinquième moment sont nécessaires, pour différencier les structures cfc et hcp et rendre ainsi compte des énergies des fautes d'empilement.

Ainsi, chaque paramètre est défini en fonction de propriétés physiques :

- A , p , β et q en fonction de E_{coh} , r_0 , et des deux constantes élastiques : B le module de rigidité et C' une constante de cisaillement ;
- r_c en fonction de l'énergie de faute d'empilement ;
- r_t en fonction de r_c .

Nous allons maintenant décrire avec plus de détails l'ajustement du potentiel du Ni qui ne permet pas un ajustement optimum. Puis ensuite nous parlerons du Co qui bénéficie d'un traitement particulier à cause de sa structure hcp.

1.2.2 Cas particulier du Ni

Si nous utilisons une procédure classique d'ajustement des paramètres (algorithme de NEWTON-RAPHSON), l'ajustement sur le Ni ne converge pas ou alors donne une valeur pour le paramètre q qui n'a pas de sens physique (valeur proche de 0 voire négative).

Nous traçons sur la figure 1.3, l'erreur commise. Nous traçons sur la figure 1.3, l'erreur commise (somme des carrés des différences entre les constantes élastiques calculées et réelles) en fonction des paramètres p et q . Nous pouvons remarquer qu'il n'existe pas de minimum pour une valeur de q physique ; nous observons juste une vallée presque plate. Un point toutefois mérite notre attention : plus q diminue, plus l'erreur diminue.

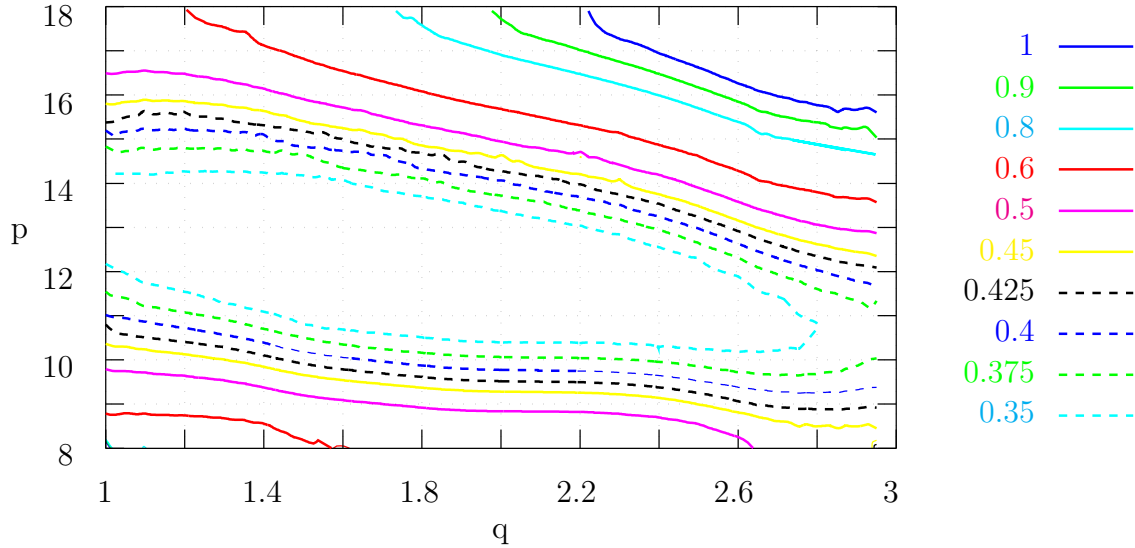
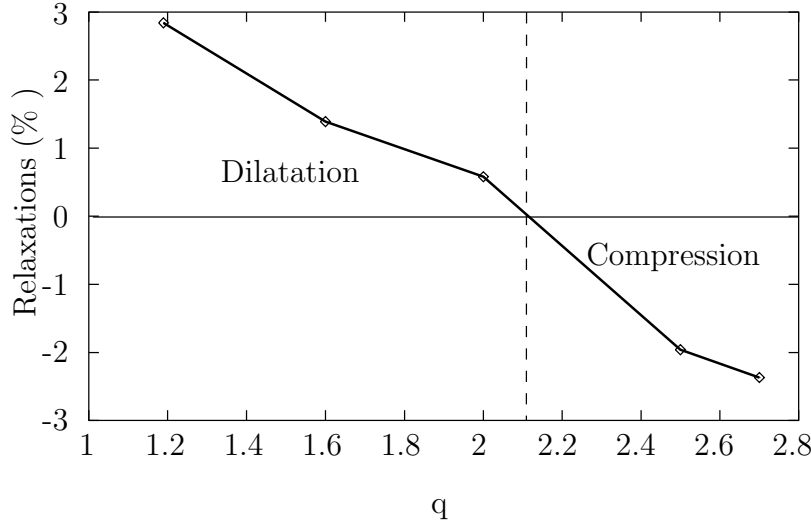


FIG. 1.3: *Erreur commise sur les constantes élastiques (somme des carrés des différences entre les valeurs calculées et réelles) en fonction des paramètres du potentiel p et q .*

Pour pouvoir pratiquer alors un ajustement convenable, nous devons fixer un paramètre. Nous choisissons alors comme EYMERY [5], ROSATO [3] et CLERI [12] de fixer le paramètre q .

Les deux premiers auteurs ont choisi comme valeur $q = 2.7$ de façon à rester proche des résultats des ajustements aux premiers voisins. F. CLERI, par contre a pris la valeur de $q = 1.189$ qui a l'avantage d'ajuster mieux les constantes élastiques. Mais nous nous sommes aperçus que les relaxations de surface dépendent fortement de la valeur de q . Nous montrons sur la figure 1.4, Nous montrons sur la figure 1.4, la courbe de la distance des deux premiers plans de la surface (100) du Ni en fonction de la valeur du paramètre q .


 FIG. 1.4: *Relaxation de surface en fonction de q .*

Vers la valeur de $q = 2.1$, la contraction de la distance entre les 2 premiers plans s'annule, et nous observons une dilatation de cette distance pour des valeurs inférieures de q . Nous avons donc un compromis à adopter entre l'ajustement des grandeurs classiques telles les constantes élastiques et une valeur correcte de la relaxation de surface.

Nous choisissons de prendre la valeur de $q = 2.5$, qui nous permet d'avoir une bonne relaxation de surface (voir le tableau 1.10), et un meilleur ajustement (voir le tableau 1.10), et un meilleur ajustement sur les constantes élastiques que pour la valeur de $q = 2.7$.

1.2.3 Cas particulier du Co

Le cobalt a une structure hexagonale compacte de rapport $c/a = 1.6228$. Pour l'Ag, l'Au et le Ni, nous avons ajusté sur r_0 en vérifiant que le réseau était stable pour la valeur expérimentale de r_0 . Pour cela, nous vérifions que la pression qui s'exerce sur le système est nulle. Du fait de la symétrie cubique, comme les trois axes x , y et z sont équivalents, la pression exercée selon chaque axe est nulle. Par contre, pour la symétrie hexagonale, la condition de stabilité sur la pression ne suffit plus : nous avons l'axe z qui est différent des axes x et y . Nous devons alors utiliser, pour pouvoir ajuster nos deux paramètres de structure a et c/a , deux conditions de stabilité :

- $P = \frac{1}{3}(p_{xx} + p_{yy} + p_{zz})$ la pression exercée sur le système qui est automatiquement nulle, grâce aux relations 1.10 entre A , β , grâce aux relations 1.10 entre A , β , p et q .
- p_{zz} la pression qui s'exerce sur l'axe z .

Alors, par raison de symétrie, les pressions p_{xx} et p_{yy} sont nulles. Ces deux conditions nous permettent d'avoir la structure expérimentale du Co, mais nous obtenons alors un module de rigidité B de 30 % trop faible (voir tableau 1.2). rigidité B de 30 % trop faible (voir tableau 1.2).

Les deux paramètres p et q seront donc ajustés en fonction du module de rigidité B , tout en conservant la valeur du volume V_0 du cobalt constant. Nous obtenons alors $r_0 = 2.494 \text{ \AA}$ et un rapport $c/a = 1.6364$, soit une erreur de 0.8%.

1. POTENTIELS INTERATOMIQUES

Co	B	C'	C_{44}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}
Calc.	130.26	19.27	16.64	154.81	116.28	113.87	181.17
Exp.	194.77	76.70	82.40	319.50	166.10	102.10	373.60

TAB. 1.2: Valeurs des constantes élastiques (en GPa) calculées et expérimentales [13] avec les paramètres ajustés pour stabiliser exactement la structure expérimentale du Co.

1.2.4 Résultats des ajustements des termes homoatomiques

Nous donnons dans les tableaux 1.3 et 1.4 les valeurs des paramètres de l'Ag, de l'Au, du Co et du Ni.

Terme répulsif	A	p	r_t^p	r_c^p
AgAg	0.10882	10.59989	1.6638	1.98
AuAu	0.22269	10.36519	1.6585	1.98
CoCo	0.12113	10.66757	1.5559	1.8696
NiNi	0.14633	9.49963	1.6686	2.02

TAB. 1.3: Valeurs des paramètres pour la partie répulsive de paire. A en eV, r_t^p et r_c^p sont en unité r_0 (distance aux premiers voisins).

Terme attractif	β	q	r_t^q	r_c^q
AgAg	1.20309	3.14381	1.4471	1.98
AuAu	1.85220	4.28734	1.5907	1.98
CoCo	1.63119	2.49666	1.20	1.8696
NiNi	1.71174	2.50	1.3498	2.02

TAB. 1.4: Valeurs des paramètres pour la partie attractive à N corps. β en eV, r_t^q et r_c^q sont en unité r_0 .

Comme nous l'avons déjà mentionné, les rayons de coupure ont été choisis pour stabiliser les structures cfc ou hcp suivant les cas. Nous avons bien vérifié pour chacun des éléments, que le cubique centré (cc) a toujours une énergie de cohésion plus grande que les phases cfc et hcp.

Nous donnons ci-dessous le tableau 1.5 des constantes élastiques calculées et expérimentales à 0 K [13].

Alors que le modèle dérivé des liaisons fortes n'a aucune assise théorique pour les métaux nobles, on peut noter avec étonnement l'excellent accord obtenu pour l'Au et surtout pour l'Ag. Seule la constante de cisaillement C_{44} diffère de 10 % par rapport à la constante expérimentale pour ces deux métaux. Au contraire, pour le Ni et le Co, l'ajustement laisse apparaître une erreur allant jusqu'à 30 % sur C_{44} , qui se révèle être le paramètre le plus difficile à ajuster. Il semble que ceci soit inhérent à l'approximation du second moment.

Avant de continuer à tester notre potentiel sur les propriétés physiques des éléments purs, nous allons terminer de définir nos potentiels utilisés en explicitant les termes hétéroatomiques, c.-à-d. les termes croisés Au-Ni, Ag-Ni et Au-Co.

Éléments	r_0	E_{coh}	B	C'	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Ag – cal.	2.878	-2.96	108.70	17.10	131.50	97.30	48.99
– exp.	2.878	-2.96	108.70	17.10	131.50	97.30	51.10
Au – cal.	2.874	-3.78	180.50	15.80	201.57	169.96	41.36
– exp.	2.874	-3.78	180.50	15.80	201.60	170.00	45.40
Ni – cal.	2.486	-4.44	187.60	29.79	227.32	167.74	91.84
– exp.	2.486	-4.44	187.60	55.20	261.20	150.80	131.70

Co	r_0	c/a	E_{coh}	B	C'	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{13}	C_{33}
Cal.	2.501	1.6228	-4.39	194.77	76.70	300.76	147.37	57.01	127.11	351.10
Exp.	2.494	1.6364	-4.39	194.77	76.70	319.50	166.10	82.40	102.10	373.60

TAB. 1.5: Distances interatomiques (en Å), énergies de cohésion (en eV), constantes élastiques (en GPa) calculées et expérimentales [13] pour l'Ag, l'Au, le Ni et le Co.

1.2.5 Termes hétéroatomiques

Une procédure classique pour définir les termes croisés consiste à moyenner les paramètres correspondant aux éléments purs (RAFII-TABAR et SUTTON [14]). Ces moyennes sont fondées sur la simple constatation (CALVIN et REED [15, 16]) qu'empiriquement cela donne de bons résultats. Il a été vérifié, dans le cas de l'Au-Ni [17, 5], que cette procédure conduit à un très bon accord pour les solutions solides de différentes compositions. En particulier, les distances partielles de paire calculées ont été comparées avec celles expérimentales, provenant de mesures d'EXAFS (RENAUD [18, 19, 20]).

Donc, de façon empirique, nous avons choisi de prendre comme distance interatomique croisée $r_0^{AB} = (r_0^A + r_0^B)/2$, des moyennes arithmétiques pour p et q , et géométriques pour A et β .

Les tableaux 1.6 et 1.7 Les tableaux 1.6 et 1.7 Les tableaux 1.6 et 1.7 Les tableaux 1.6 et 1.7 donnent les valeurs des paramètres croisés choisies pour l'Ag-Ni, l'Au-Ni et l'Au-Co.

Terme répulsif	A	p	r_t^p	r_c^p
AgNi	0.12619	10.04976	1.6466	1.980
AuNi	0.18052	9.93241	1.6250	1.964
AuCo	0.16424	10.51638	1.570	1.889

TAB. 1.6: Valeurs des paramètres croisés pour la partie répulsive de paire; A en eV, r_t^p et r_c^p en unité r_0 .

Pour les systèmes Au-Co et Ag-Ni, la lacune de miscibilité est plus haute que pour Au-Ni : les solutions solides Au-Co et Ag-Ni démixtent pour toute concentration des deux composés. En outre, ces deux systèmes ne forment pas de composés ordonnés en fonction de leur composition, comme c'est le cas pour le système Au-Cu. Nous pouvons donc raisonnablement penser en nous appuyant sur les travaux d'EYMERY [5], que nos potentiels décrivent de manière correcte les mélanges Au/Ni, Au/Co ou Ag/Ni **pour toute concentration**.

1.3 Propriétés des éléments purs

Nous allons maintenant nous intéresser à quelques grandeurs physiques prédites par notre ajustement, qui sont importantes pour les simulations que nous envisageons : les énergies de fautes, de surface, les courbes de dispersion de phonons et les énergies de formation de composés ordonnés d'alliages binaires.

Pour étudier la transformation structurale d'une structure quadratique centrée en une structure hexagonale du film de Ni déposé sur un substrat d'Au (voir le chapitre 2), il est crucial de connaître les énergies de fautes d'empilement.

Les énergies de surface des différents éléments interviennent lors des processus de croissance, et sont souvent à l'origine d'une ségrégation en surface. Nous donnons les énergies des surfaces (100), (110) et (111) pour nos quatre éléments, ainsi que la relaxation des plans de surface. Ces études sont menées à une température de 0 K, grâce à des relaxations numériques. Les résultats sont donc des énergies de formation et non des énergies libres, car l'entropie n'est pas prise en compte.

Les courbes de dispersion de phonons apportent une indication sur la partie harmonique du potentiel, intervenant lors des simulations dynamiques. Nous donnerons les courbes expérimentales et calculées, pour l'Ag, l'Au et le Ni, les trois métaux cfc. Nous donnerons aussi les coefficients de dilatation qui nous renseignent sur l'anharmonicité du potentiel et les températures de fusion.

L'interdiffusion aux interfaces est en partie gouvernée par les énergies de formation des alliages binaires désordonnés. Nous terminerons ce chapitre, en donnant leurs valeurs ainsi que celles des composés ordonnés.

1.3.1 Fautes d'empilement des plans denses

Nous donnons juste dans le tableau 1.8 les énergies de fautes d'empilement intrinsèques de l'Ag, de l'Au et du Ni, et de faute extrinsèque du Co, ainsi que la différence d'énergies des phases hcp et 4H par rapport à celle du cfc calculées avec notre potentiel. Nous les comparons aux valeurs expérimentales.

Ces calculs proviennent de la relaxation de systèmes \mathcal{S} composés d'une vingtaine de plans denses (111) dont la séquence comporte une faute d'empilement. L'énergie de faute d'empilement γ_I est alors définie par la formule :

$$\gamma_I = (E_{\mathcal{S}} - N E_{\text{massif}}) / \mathcal{A}$$

où $E_{\mathcal{S}}$ est l'énergie totale du système \mathcal{S} , E_{massif} l'énergie par atome du cristal parfait. N est le nombre d'atomes et \mathcal{A} l'aire d'un plan dense.

Notons que les valeurs calculées sous-estiment largement les valeurs expérimentales de l'ordre d'un facteur 10, voire davantage pour les métaux nobles l'Ag et l'Au. Néanmoins,

Terme attractif	β	q	r_t^q	r_c^q
AgNi	1.43505	2.82190	1.3863	1.980
AuNi	1.78058	3.39367	1.4703	1.964
AuCo	1.73819	3.39200	1.3950	1.889

TAB. 1.7: Valeurs des paramètres croisés pour la partie attractive à N corps ; β en eV, r_t^q et r_c^q en unité r_0 .

nous avons le bon signe, c.-à-d. que pour les métaux cfc notamment l'Au, l'énergie de la phase cfc est plus basse que celle de l'énergie de la phase hcp.

Nous reviendrons plus longuement dessus dans le chapitre 4 consacré au calcul de structures électroniques dans le système Au-Ni où nous donnons la définition des différentes fautes d'empilement : intrinsèque, extrinsèque et de macles.

1.3.2 Surfaces

Énergies de surface

Les énergies de surface appelées aussi tensions de surface interviennent dans les processus de croissance et de ségrégation.

Les résultats des calculs sont résumés dans le tableau 1.9 Les résultats des calculs sont résumés dans le tableau 1.9 pour les surfaces (111), (100) et (110). Nous avons bien la relation pour chaque élément :

$$\gamma_{111} < \gamma_{100} < \gamma_{110}$$

qui est reliée à la densité décroissante des plans (111), (100) et (110).

Si nous les comparons aux énergies expérimentales données par TYSON et MILLER [22], nous nous apercevons que notre potentiel sous-estime ces tensions de surface. Ceci semble être une tendance générale pour les potentiels semi-empiriques [23] du type EAM. La théorie du milieu effectif corrigé semble donner de meilleurs résultats.

La méthode des liaisons fortes, d'ailleurs, ne permet pas non plus de reproduire de façon satisfaisante ces énergies de surface, à cause des transferts de charges entre les orbitales d et les orbitales s et p.

Dans le chapitre 4, nous avons calculé par la méthode FP-LMTO, les énergies de surface et nous retrouvons bien les valeurs expérimentales. Nous reviendrons sur ce point dans ce chapitre.

Relaxations de surface

Dans le tableau 1.10, nous donnons le pourcentage de Dans le tableau 1.10, nous donnons le pourcentage de relaxation de la distance entre les deux premiers plans $\Delta d_{1,2}$ des surfaces (100), (110) et (111).

Nous trouvons bien une contraction de cette distance ($\Delta d_{1,2} < 0$). De façon plus générale, nous observons une oscillation des relaxations des premiers plans de surface alternativement contractées puis dilatées comme l'avaient décrit ALLAN et LANNOO dans leur article [27].

Éléments	ΔE_{hcp}	ΔE_{4H}	γ_I
Ag	1.31	0.66	2.94 (16)
Au	0.31	0.16	1.41 (32)
Ni	4.20	2.11	25.27 (125)
Co	-2.87	-1.45	12.86

TAB. 1.8: Différence d'énergies en meV des phases hcp et 4H par rapport au cfc et valeurs des énergies des fautes d'empilement intrinsèques de l'Ag, de l'Au et du Ni et de la faute extrinsèque du Co en mJ/m². Entre parenthèses, les résultats expérimentaux [21].

Pour déterminer les relaxation des surfaces, les expérimentateurs utilisent principalement deux méthodes : la diffraction d'ions (KUK et al. [24]) et le LEED (Low Energy Electron Diffraction – diffraction d'électrons de basses énergies).

L'accord avec nos valeurs calculées est bon, voire excellent dans certains cas. Notre potentiel reproduit correctement la structure des métaux en surface, alors qu'il sous-estime de façon considérable les énergies de surface.

1.3.3 Phonons

Les deux propriétés précédentes sont des propriétés statiques, c.-à-d. des propriétés structurales qui montrent que le potentiel rend compte de manière satisfaisante des structures étudiées et de leurs spécificités. Une première indication de la validité du potentiel pour les propriétés dynamiques est donnée par les courbes de dispersion de phonons. Ces courbes ont pu être calculées grâce aux codes fournis généreusement par F. WILLAIME. Le calcul des phonons se fait en calculant les valeurs et vecteurs propres de la matrice dynamique composée des dérivées secondes de l'énergie en fonction des coordonnées des atomes. On calcule en fait les modes propres d'un système soumis à la partie harmonique de notre potentiel (ASHCROFT et MERMIN [28]).

Les figures 1.5, 1.6 et Les figures 1.5, 1.6 et Les figures 1.5, 1.6 et Les figures 1.5, 1.6 et 1.7 montrent respectivement les courbes de phonons 1.7 montrent respectivement les courbes de phonons calculées et expérimentales pour l'Ag, l'Au et le Ni, nos trois éléments à structure cubique à faces centrées.

Ces courbes calculées reproduisent de façon correcte les courbes expérimentales, en particulier pour l'Ag, où toutes les constantes élastiques excepté C_{44} , sont exactement ajustées par notre potentiel.

Il existe de nombreuses autres courbes de dispersion du Ni, calculées à partir d'autres types de potentiel, notamment avec le potentiel EAM[32] ou le potentiel RGL[3] donnant un accord comparable aux nôtres.

Dans le cas de l'Au, nos courbes sont bien meilleures qu'avec le potentiel RGL[12] classique, sans le polynôme de raccord, notamment la branche longitudinale se trouve au dessus de la courbe expérimentale.

L'ajout d'un polynôme de raccord semble permettre un meilleur ajustement des courbes de phonons. On peut donc se demander si la fonction exponentielle ne décroît pas assez vite, ou bien si la racine carrée n'est pas trop «douce».

Éléments	(111)	(100)	(110)	Exp. [22]
Ag	600	676	736	1320
Au	427	508	534	1500
Ni	1381	1502	1643	2370
Co	1398	1583	1726	2160

TAB. 1.9: *Énergies de surface en mJ/m^2 pour les orientations $[111]$, $[100]$ et $[110]$ pour nos quatre éléments. Nous donnons dans la dernière colonne les valeurs expérimentales de Tyson et Miller [22].*

1.3.4 Températures de fusion et coefficients de dilatation

Si les phonons nous renseignent sur l'harmonicité du potentiel, c'est le coefficient de dilatation thermique qui nous informe sur l'anharmonicité du potentiel.

Le tableau 1.11 Le tableau 1.11 donne, pour nos quatre éléments, la température de fusion T_f , le coefficient d'expansion thermique linéaire du solide ($\Delta R/R = \alpha_s(T - T_r)$ où T_r est une température de référence, ici 0 K), le changement de volume lors de la fusion ΔV_m et l'enthalpie de fusion ΔH calculés et expérimentaux.

Pour calculer ces valeurs, nous effectuons plusieurs simulations de dynamique moléculaire d'une boîte périodique constituée d'un réseau cfc (hcp pour le Co) de 864 atomes, à des températures différentes. Pour chaque simulation, on calcule la moyenne des grandeurs qui nous intéressent après la période transitoire d'initialisation, c.-à-d. lorsque les grandeurs instantanées fluctuent autour d'une valeur moyenne stationnaire. Le temps de simulation nécessaire augmente lorsqu'on se rapproche de la température de fusion T_f .

Cette méthode de détermination des températures de fusion surestime leurs valeurs de 100 à 200 K, car nous attendons qu'un système de petite taille fonde. Par définition, la température de fusion est la température où les énergies libres du solide et du liquide se croisent. La détermination du point de fusion requiert donc une connaissance précise des énergies libres du solide et du liquide. Cette étude n'a pas été entreprise, car elle est longue et ce n'est pas le sujet principal de cette thèse.

Cependant, si nous nous basons sur la valeur de 0.11 pour le déplacement quadratique moyen $\langle u^2 \rangle$ au point de fusion (critère de LINDEMANN [34, 35]), nous obtenons une température de fusion du Ni de l'ordre de 1250 K (voir figure 1.9). de l'ordre de 1250 K (voir figure 1.9).

Les courbes des valeurs énergétiques telle l'enthalpie, ou du volume, sont caractérisées par une discontinuité au point de fusion. L'enthalpie de fusion ΔH et ΔV_m le changement de volume lors de la fusion correspondent à ces discontinuités au point de fusion. Pour illustrer notre propos, nous donnons la courbe de l'enthalpie par atome pour l'Ag (figure 1.8). par atome pour l'Ag (figure 1.8).

Les calculs sous-estiment les températures de fusion, particulièrement celle de l'Au. Ceci est contraire au résultats obtenus avec des potentiels EAM mais aussi RGL (CLERI) qui trouvent en général une température calculée plus grande que la température expérimentale. Comme nous reproduisons de façon plus correcte les phonons, cette sous-estimation est vraisemblablement due à la trop forte anharmonicité que nous introduisons par l'entremise de deux facteurs :

Surface	Cal.	Exp.
Ag(110)	-6.9	-7.8 ± 2.5 [24]
Ag(111)	-1.8	0 ± 2.0 [24]
Au(100)	-5.6	
Ni(100)	-2.0	-3.2 ± 1.2 [25]
Ni(110)	-5.3	-4.8 ± 1.7 [24]
Ni(111)	-1.4	-1.2 ± 0.5 [26]
Co(111)	-1.6	

TAB. 1.10: Pourcentages de relaxation de la distance entre les deux premiers plans $\Delta d_{1,2}$ calculés et expérimentaux, de quelques surfaces d'Ag, d'Au, de Ni ou de Co.

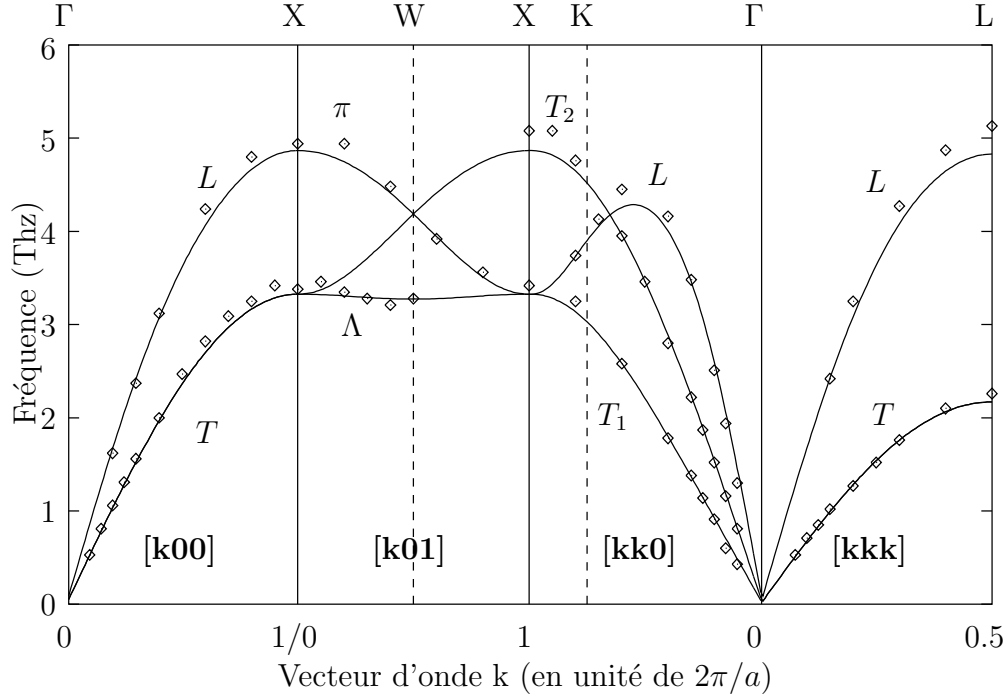


FIG. 1.5: Courbes de dispersion des phonons de l'Ag cfc le long des directions de haute symétrie. Les points expérimentaux (représentés par des losanges) proviennent de l'article de Kamitakahara et al.[29]. Les lettres données suivent la convention de [30].

- la portée du potentiel qui n'englobe pas les quatrièmes voisins diminue légèrement le point de fusion. En effet, lorsque la température augmente, les pics des seconds et surtout des troisièmes voisins chevauchent la coupure. Un certain nombre de liaisons n'est alors plus pris en compte. Pour tester cette hypothèse, nous avons augmenté la portée du potentiel, et nous avons constaté une légère augmentation de la température de fusion de l'ordre de 50 K.
- La décroissance du polynôme de raccord, notamment, est plus rapide que la fonction exponentielle entre r_t et r_c . Le potentiel possède alors une trop forte anharmonicité.

Le désaccord important constaté pour la valeur de la température de fusion de l'Au avait déjà été noté par CLERI [12] utilisant un potentiel de type RGL. On peut donc a priori penser que le forme du potentiel ne semble en outre pas convenir pour traiter correctement l'anharmonicité du potentiel de Au.

Les simulations de dynamique moléculaire que nous présenterons dans le chapitre 5 se déroulent à température ambiante. Nous pouvons voir que, pour cette gamme de température, le déplacement quadratique moyen simulé (figure 1.9) est proche quadratique moyen simulé (figure 1.9) est proche des valeurs expérimentales.

Par contre, si nous avions voulu regarder un phénomène se passant proche de T_f , notre potentiel dans sa forme actuelle ne pouvait suffire, car il est trop anharmonique.

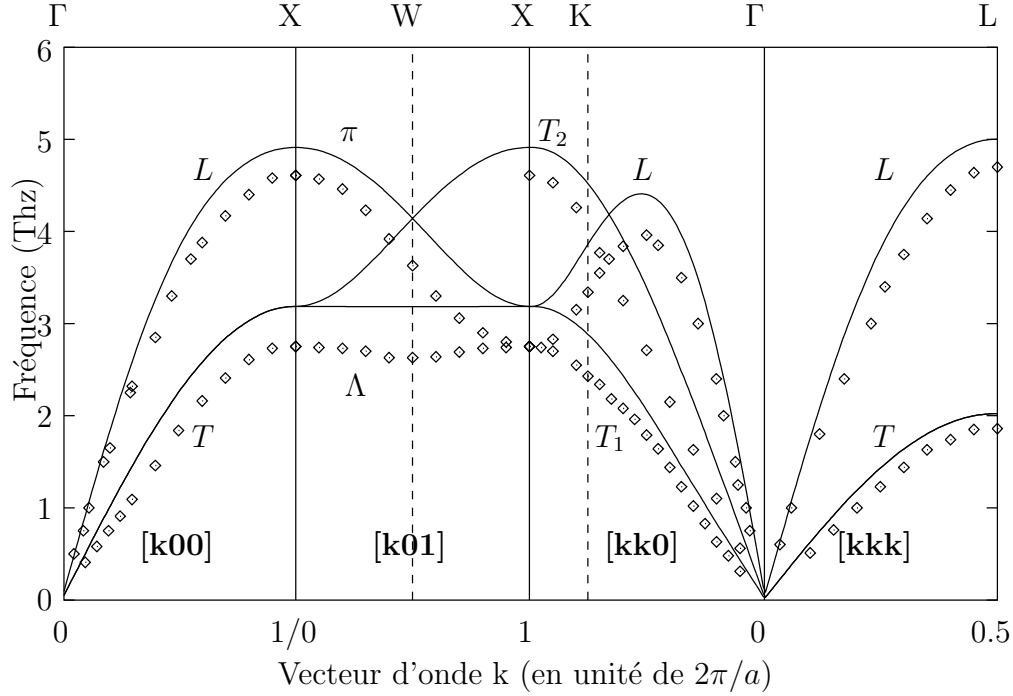


FIG. 1.6: Courbes de dispersion des phonons de l'Au cfc le long des directions de haute symétrie. Les points expérimentaux (représentés par des losanges) proviennent de l'article de Lynn et al.[31]. Les lettres données suivent la convention de [30].

1.4 Alliages

Pour tester les termes hétéroatomiques, nous devons regarder les propriétés des alliages Au-Ni, Ag-Ni et Au-Co. Quoique les multicouches contraintes ne soient pas à l'équilibre thermodynamique, le diagramme de phase peut renseigner sur la miscibilité des éléments entre eux. La figure 1.10 donne les diagrammes de phase des trois La figure 1.10 donne les diagrammes de phase des trois systèmes [38].

Les phases d'équilibre du système Au-Ni (figure 1.10a) sont : (figure 1.10a) sont :

- la phase liquide L, le point minimum de solidification étant à 955°C avec une composition atomique en Ni de 42.5% ;
- la solution solide de structure cfc, qui possède une lacune de miscibilité à basse température : le taux de miscibilité du Ni dans l'Au est de 5% à 300°C et le point maximum de cette lacune est à 810°C pour une composition en Ni de 70.6% .

Pour le système Ag-Ni (figure 1.10b), l'immiscibilité est totale (figure 1.10b), l'immiscibilité est totale même dans la phase liquide.

Enfin, les phases d'équilibre du système Au-Co (figure 1.10c) sont : Au-Co (figure 1.10c) sont :

- la phase d'équilibre liquide L ;
- une phase cfc de solution solide basée sur la forme haute température du cobalt α avec un maximum de solubilité de 2.5% d'Au à 1200°C ;
- une phase de solution solide hcp basée sur la forme basse température du cobalt ϵ , stable au dessous de 422°C, avec une très faible miscibilité inférieure à 0.05% d'Au.

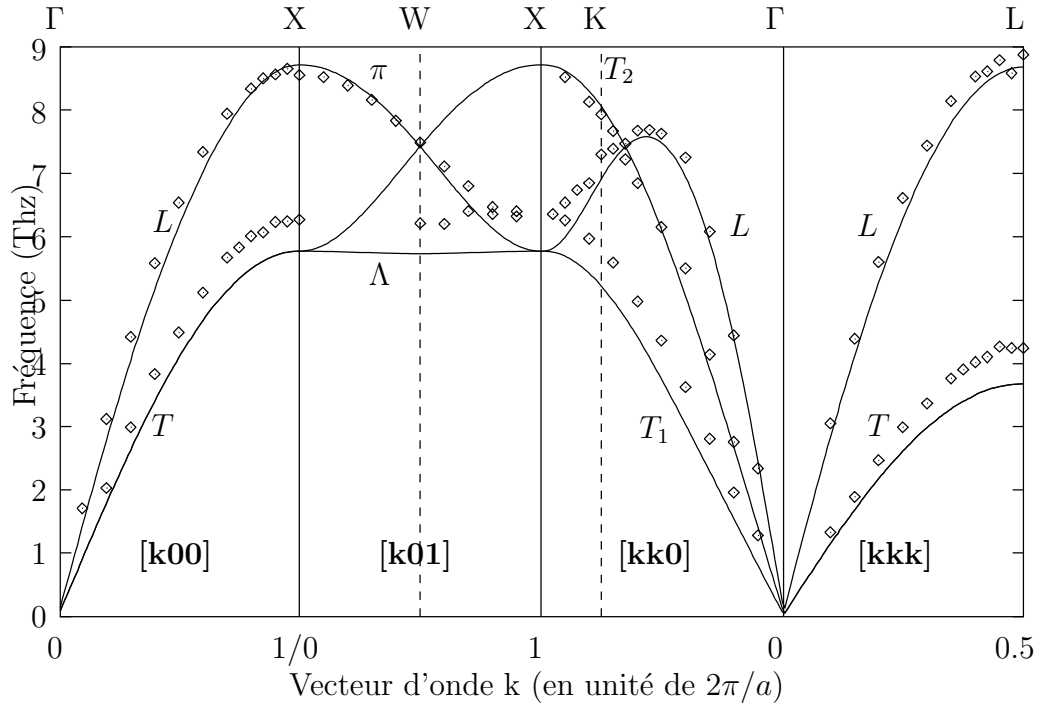


FIG. 1.7: Courbes de dispersion des phonons du Ni cfc le long des directions de haute symétrie. Les points expérimentaux (représentés par des losanges) proviennent de l'article de Birgeneau et al. [30]. Les lettres données suivent la convention de [30].

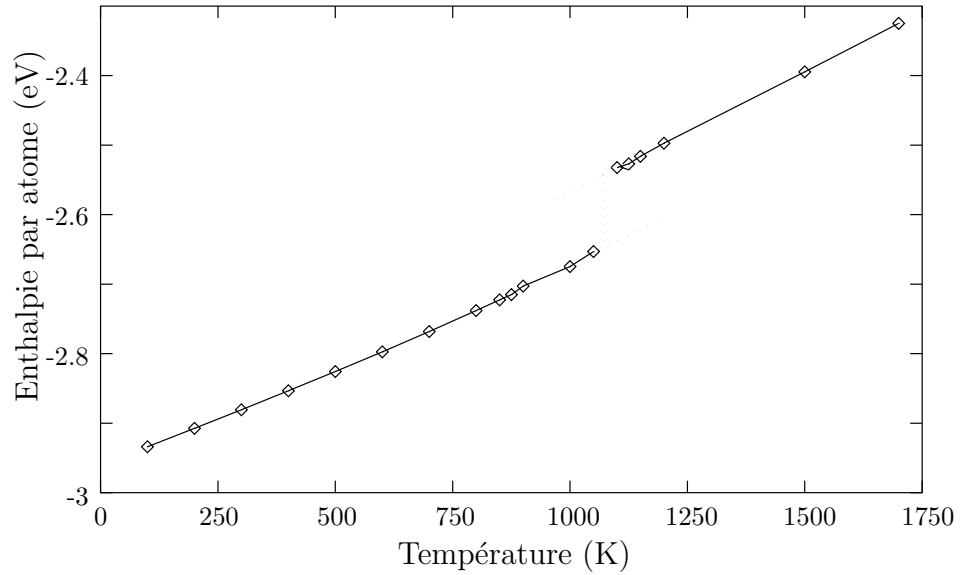


FIG. 1.8: Variation de l'enthalpie par atome de l'Ag en eV du système en fonction de la température.

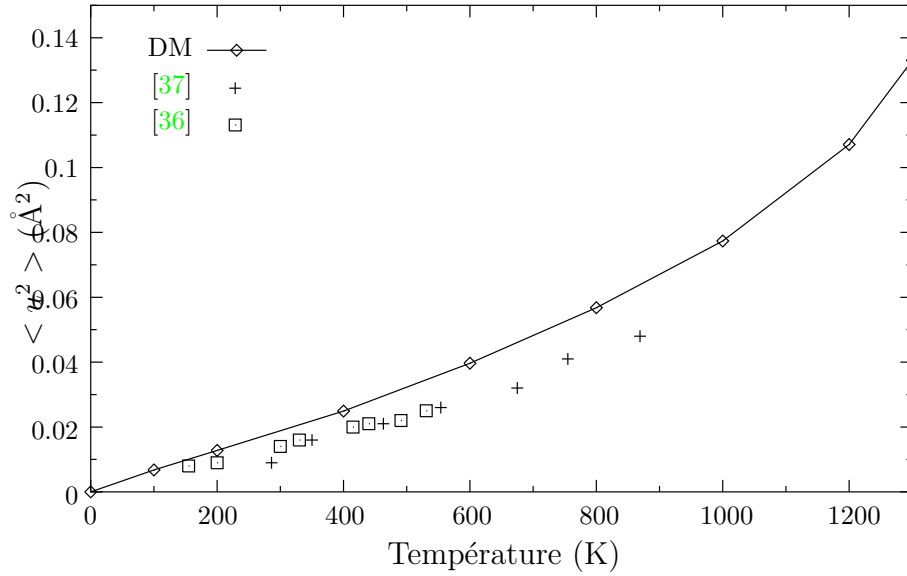


FIG. 1.9: Variation du déplacement atomique quadratique moyen du Ni $\langle u^2 \rangle$ en Å en fonction de la température calculée et expérimentale (Simerská [37] et Wilson et al. [36]).

En conclusion, il existe une solution solide Au-Ni et la miscibilité du Ni dans l'Au est non nulle à basse température. La miscibilité du Co dans l'Au est très faible à basse température, tandis que l'Ag et le Ni sont pratiquement immiscibles.

Au-Ni

Nous avons juste vérifié que notre potentiel, dont les paramètres n'ont été modifiés que légèrement par rapport à celui d'EYMERY [17, 5] donnait le même écart à la loi de VÉGARD (figure 1.11) et les mêmes énergies (figure 1.11) et les mêmes énergies des alliages ordonnés (tableau 1.12). des alliages ordonnés (tableau 1.12).

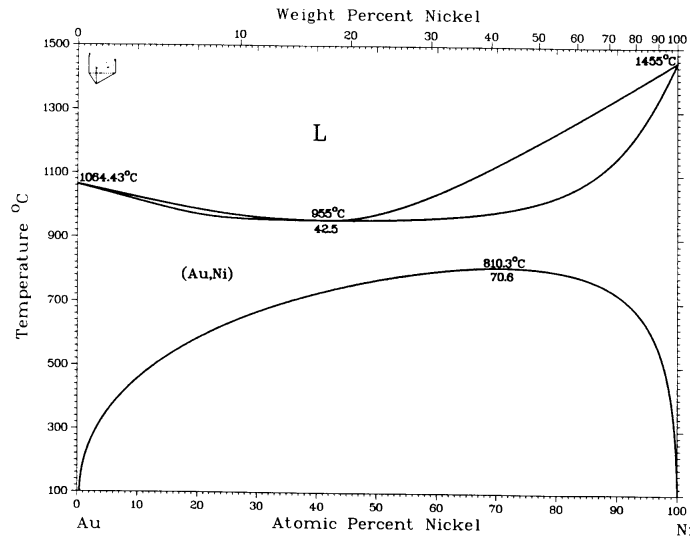
Nous donnons p. 4.7 la définition de ces composés Nous donnons p. 4.7 la définition de ces composés ordonnés. Nous appelons Z3, par analogie avec Z2, un empilement de trois plans d'Au puis de Ni alternativement (Au_3Ni_3) selon la direction [001], et Z4 pour un empilement de 4 plans (Au_4Ni_4). Un composé non relaxé est un composé dont tous les atomes sont sur un réseau rigide de paramètre moyen, celui du composé relaxé numériquement.

Il est à noter que nous obtenons des énergies de formation qui diffèrent de l'ordre de 20 meV par rapport à celles données par le potentiel d'EYMERY. Un ajustement plus fin est sans doute possible en calant les énergies de formation sur celles calculées par une méthode ab-initio.

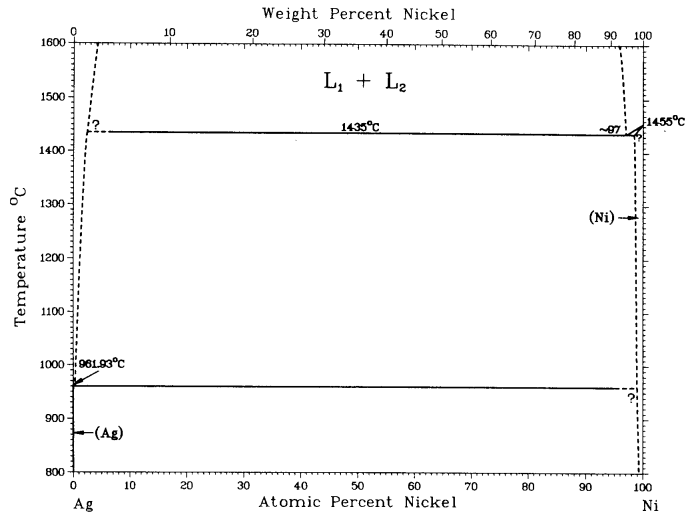
Les structures $L1_0$, Z2, Z3 et Z4 sont toutes des empilements selon la direction [001]. Si le nombre n de plans de même espèce augmente (structure Zn), nous tendons vers la démixtion. Sur la figure 1.12, nous avons tracé les énergies de formation par atome des structures Zn relaxées (courbe en pointillé) ou sur un réseau rigide (courbe en trait plein) en fonction de n .

Nous pouvons voir que l'énergie maximale de formation pour les structures relaxées est atteinte pour la structure Z2. En grisé, nous représentons l'énergie de formation élastique gagnée par le système, lorsque les atomes ne sont pas sur un réseau rigide moyen.

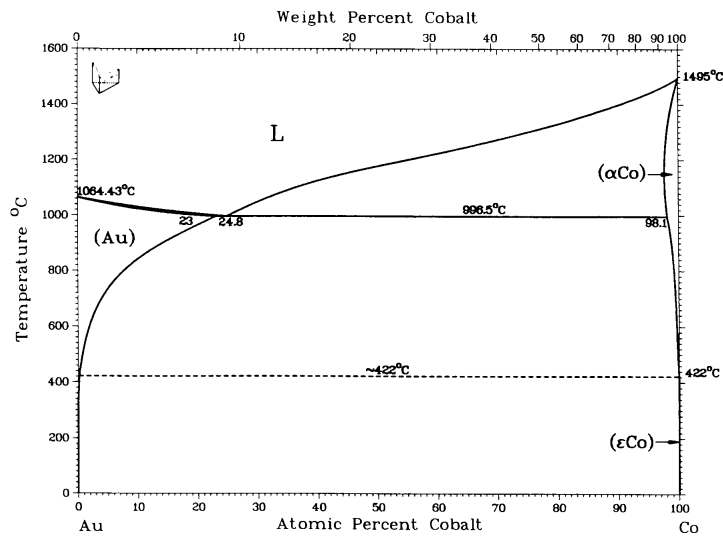
1. POTENTIELS INTERATOMIQUES



(a) Au/Ni



(b) Ag/Ni



(c) Au/Co

FIG. 1.10: Diagrammes de phase (a) Au-Ni, (b) Ag-Ni et (c) Au-Co [38]

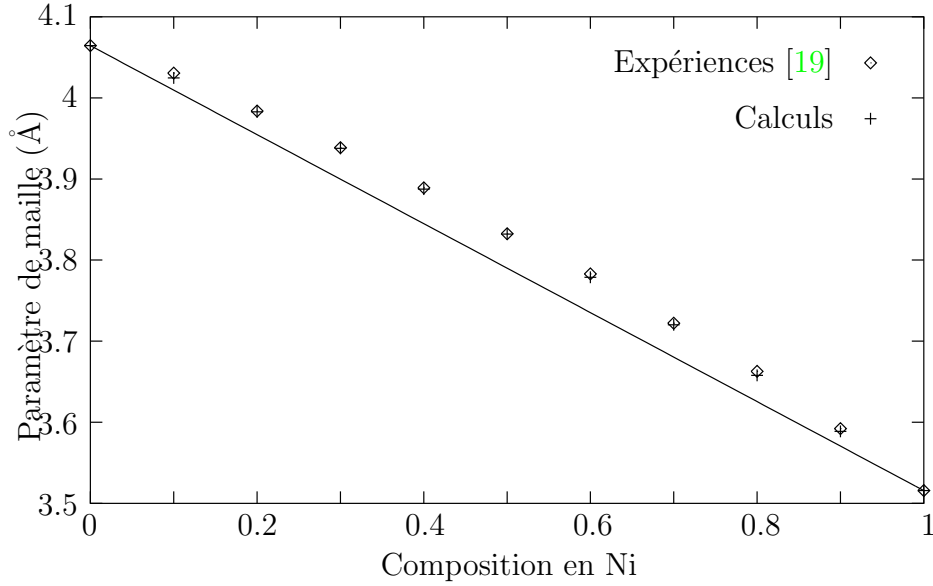


FIG. 1.11: Évolution du paramètre de maille en Å calculée et expérimentale (Renaud [20]), en fonction de la concentration de Ni dans la solution solide AuNi. Le segment de droite représente la loi de Vegard.

Pour la structure $L1_0$, seule l'énergie d'ordre chimique intervient : tous les atomes sont sur un réseau moyen sans possibilité de relaxer. Plus n augmente, plus l'énergie d'ordre chimique devient négligeable, c.-à-d. que le nombre d'interfaces entre l'Au et le Ni diminue. Par contre, l'effet de relaxation par rapport à un réseau moyen devient important et permet aux structures Zn avec n supérieur à 3, d'avoir une énergie de formation par atome inférieure à $L1_0$.

Nous reviendrons plus en détail dans le chapitre 4 sur ces énergies de formation des alliages ordonnés en les comparant aux énergies calculées ab-initio par la méthode LMTO (Linear Muffin Tin Orbital), méthode des orbitales «muffin-tin» linéarisées. Nous verrons d'ailleurs que nos valeurs calculées sont plus proches des valeurs obtenues par LMTO que celles du potentiel d'EYMER.

Ag-Ni et Au-Co

Pour les systèmes Ag-Ni et Au-Co, nous donnons juste l'énergie de formation par atome des alliages désordonnés à 50% de composition relaxés ou non (tableau 1.13). de composition relaxés ou non (tableau 1.13). Pour toutes ces valeurs, des boîtes périodiques de 6912 atomes ont été relaxées numériquement.

L'énergie de formation la plus haute est celle de l'alliage AgNi qui est immiscible même dans la phase liquide. Nous verrons, d'ailleurs, dans le chapitre 5, que lors de la croissance des multicouches AgNi, nous observons cette démixtion. En revanche, l'alliage AuCo moins miscible que l'AuNi a une énergie de formation plus basse.

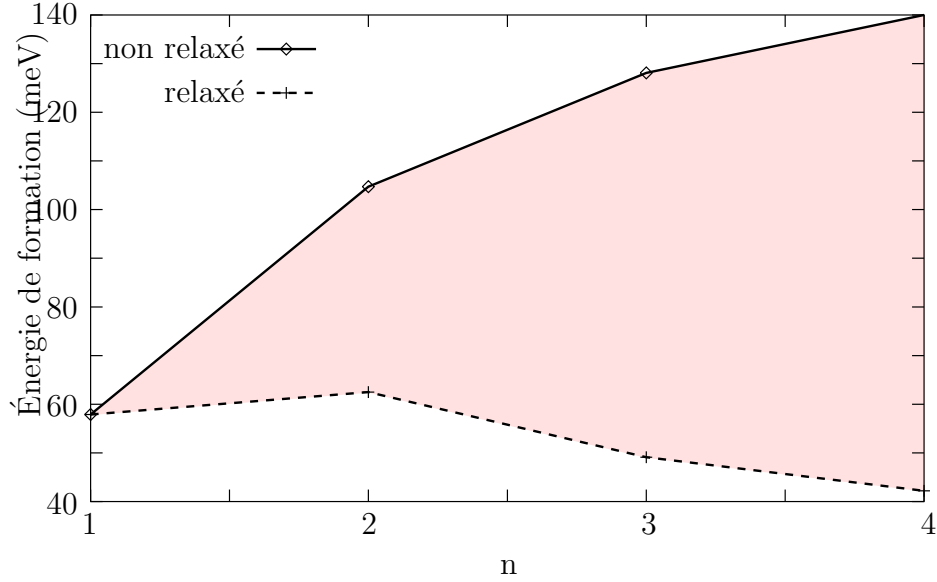


FIG. 1.12: Variation de l'énergie de formation par atome en meV des structures Zn relaxées ou non relaxées en fonction de n .

Éléments	Ag		Au	
Grandeurs	DM	Exp.	DM	Exp.
T_f (K)	1090 ± 10	1235	880 ± 5	1337
α_s ($10^{-6} K^{-1}$)	23.7	19.1	24.4	14.1
ΔV_m (%)	5.14	3.8	6.9	5.1 - 5.5
ΔH (kJmol $^{-1}$)	8.5	11.1	8.8	12.8

Éléments	Ni		Co	
Grandeurs	DM	Exp.	DM	Exp.
T_f (K)	1440 ± 10	1728	1490 ± 10	1767
α_s ($10^{-6} K^{-1}$)	15.6	13.3	13.4	12.5
ΔV_m (%)	5.5	4.5 - 6.3	5.7	3.5
ΔH (kJmol $^{-1}$)	13.5	17.2	14.7	15.5

TAB. 1.11: Températures de fusion T_f , coefficients d'expansion thermique linéaire α_s , changements de volume lors de la fusion ΔV_m et enthalpies de fusion ΔH pour Ag, Au, Ni et Co calculées et expérimentales (Brandes [33]).

Phase	non relaxée (meV)	relaxée (meV)	a_{\parallel} Å	a_{\perp} Å
L1 ₀	57.9	57.9 (42.2)	3.95	3.57
L1 ₁	106.0	106.0 (88.2)	3.92	3.60
40	68.7	68.7 (48.5)	3.76	3.95
Z2	104.7	62.5 (44.7)	3.99	3.50
Z3	128.1	49.1 (34.9)	4.03	3.43
Z4	140.3	42.2 (30.9)	4.04	3.40
Au-Ni	126.1	82.8 (64.0)	3.831	

TAB. 1.12: Énergies de formation par atome et paramètres de maille pour une composition Au-Ni à 50% de différents composés ordonnés et de l'alliage désordonné. Entre parenthèses, nous donnons les valeurs des énergies de formation provenant du potentiel d'Eymery.

Phase	non relaxée	relaxée	a (Å)
AuNi	126.1	82.8	3.831
AgNi	183.7	134.2	3.827
AuCo	81.7	41.4	3.833

TAB. 1.13: Énergies de formation par atome en meV des alliages désordonnés Au-Ni, Ag-Ni et Au-Co à 50% de composition.

2

Relaxations numériques : étude structurale à 0 Kelvin

*J'enrage.
Car il fut un temps où un homme pouvait acquérir tout le savoir scientifique de son époque. Aujourd'hui, il n'y a plus que des petits savants qui savent tout sur presque rien. J'en suis un.*

Jean DAUSSET, prix Nobel de médecine

2.1 Introduction

Après avoir défini dans le chapitre précédent le potentiel interatomique, nous abordons dans celui-ci le sujet de la thèse : l'étude des multicouches métalliques Au(001)/Ni principalement, mais aussi Ag(001)/Ni et Au(001)/Co.

L'étude de ces systèmes a été menée en parallèle par A. MARTY et B. GILLES qui ont élaboré et caractérisé in-situ (oscillations de RHEED) et ex-situ (rayons X), et par P. BAYLE et C. BRIZARD qui ont observé respectivement par microscopie électronique et par EXAFS ces multicouches Au(001)/Ni.

Nous présenterons d'abord brièvement les études déjà réalisées sur de tels systèmes, puis les particularités de l'élaboration et les méthodes de caractérisation employées pour ces multicouches.

Nous aborderons ensuite les résultats de nos simulations, en nous étendant davantage sur ceux des multicouches Au(001)/Ni [39]. Nous montrerons notamment que nous observons par relaxation numérique, une transition structurale du film de Ni prise en sandwich entre deux tampons d'Au. Nous insisterons notamment sur l'influence de la ségrégation de surface, (une monocouche enrichie d'atomes d'Au), sur la structure du film de Ni lors de sa croissance. Nous décrirons quel est le mécanisme d'échange observé par dynamique moléculaire, permettant cette ségrégation, lors du dépôt d'atomes de Ni.

Enfin, nous montrerons que dans le cas des multicouches Ag(001)/Ni et Au(001)/Co, nous arrivons aux mêmes conclusions.

Dans ce chapitre et les deux suivants, nous nous plaçons dans l'hypothèse que les interfaces sont abruptes. Nous supposons ainsi qu'il n'y a pas de solution solide à l'interface qui pourrait

permettre d'accommoder les paramètres de maille.

2.2 Multicouches expérimentales

2.2.1 Résultats expérimentaux antérieurs

La fabrication de couches très fines de super-réseaux a été proposée dans les années 1970 par L. ESAKI et R. TSU des laboratoires IBM. L'élaboration de super-réseaux a commencé avec les semi-conducteurs et ce n'est que depuis le début des années 1980 que l'on sait correctement réaliser des multicouches métalliques.

Systèmes hors d'équilibre thermodynamiquement, les structures multicouches contraintes suscitent un intérêt grandissant. Nous citons à titre d'exemple les applications en micro-électronique (barrières de diffusion), les applications dues à la magnétorésistance, ou alors leurs utilisations pour obtenir des miroirs aux rayons X (SONG et al. [40], GREER et al. [41]).

Les propriétés physiques mesurées de ces matériaux dépendent fortement de leurs structures et de leurs modes de croissance. Ainsi, un grand effort est apporté pour la détermination de ces structures, notamment au niveau des interfaces. La morphologie des différentes couches d'empilement ainsi que leurs structures cristallographiques dépendent du substrat utilisé et de la méthode de dépôt. Un même matériau peut avoir ainsi des propriétés différentes suivant sa méthode d'élaboration.

De nombreuses multicouches, notamment Au/Ni et Ag/Ni, ont d'abord été élaborées par pulvérisation, et de nombreuses études (MEHR – DOHNOMAE et al. [42], magnétisme – DOS SANTOS et al. [43], RX – GLADYSZEWSKI [44]) leur sont consacrées. Ce mode d'élaboration engendre souvent une orientation de croissance (111) de type colonnaire avec de nombreux défauts et des interfaces rugueuses. Ces études ont été complétées par des simulations numériques sur les interfaces métal/métal de croissance (111).

Dans des multicouches Au/Ni de faible période, YANG et al. [45] ont rapporté un comportement spécial du module d'YOUNG, qui semblait être une des nouvelles propriétés des multicouches appelée «l'effet supermodule élastique». De nombreuses études par MEHR et RX ont été entreprises par la suite, pour tenter de mettre en évidence des modulations dans ces multicouches et de les relier aux propriétés élastiques (JANKOWSKI [46], WALL et al. [47] et CHANDHURI et al. [48]). De même, des simulations numériques par dynamique moléculaire (IMAFUKU [49]) ont été faites pour calculer le module d'YOUNG le long de la direction [111]. Cet effet est aujourd'hui très controversé.

Du fait de leurs propriétés magnétiques, les multicouches Au/Co bénéficient d'un grand intérêt. Dans le cas d'une croissance hcp Co(0001) sur un substrat d'Au(111) cfc, de nombreuses études ont été réalisées :

- MITWALSKY et al. [50],
- HAKKENS et al. [51] et RENARD et al. [52] en microscopie électronique par transmission et
- PIZZINI et al. [53] en EXAFS.

Sinon, peu d'études sont consacrées à la croissance qui nous intéresse, du Co sur un substrat Au(100). WU et al. [54] ont montré par RHEED et par diffraction de rayons X, une croissance cubique du Co sur l'Au.

2.2.2 Élaborations et caractérisations

Comme nous avons choisi d'étudier les multicouches élaborées par épitaxie par jets moléculaires, nous esquissons juste les spécificités de cette méthode. Puis, nous parlerons d'une caractérisation in-situ : le RHEED.

L'épitaxie par jets moléculaires (EJM) consiste à émettre un flux atomique, et à le déposer sur la surface d'un substrat porté à une température donnée. L'EJM nécessite la mise en oeuvre d'un appareillage complexe et perfectionné, notamment l'utilisation de l'ultra-vide (10^{-10} Torr). Le flux atomique incident peut être obtenu par sublimation ou évaporation thermique de substances solides dans des cellules sous l'effet d'un bombardement électronique. Nous donnons juste quelques propriétés sur lesquelles nous nous sommes basés pour nos simulations et qui permettent d'obtenir des dépôts de grande qualité cristallographique.

- La température du substrat est contrôlée, généralement à une valeur proche de l'ambiante, ce qui limite les problèmes d'interdiffusion.
- La vitesse de croissance est faible, de l'ordre d'une monocouche toutes les cinq secondes. En outre, le flux incident peut être interrompu rapidement par l'interposition d'un cache.
- La croissance est contrôlée grâce à l'utilisation du RHEED (diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante).

Le RHEED est la méthode la plus utilisée pour suivre in situ la croissance d'un dépôt. Il permet un contrôle immédiat de l'état de surface de l'échantillon sans détérioration de celui-ci. Le principe consiste à faire diffracter un faisceau électronique de haute énergie (de l'ordre de 40 keV) en incidence rasante (1 à 5°) sur la surface. La profondeur de pénétration est de quelques Å seulement. Les informations recueillies proviennent donc des premières couches atomiques. Elles sont ainsi représentatives de l'état de la surface. Les électrons sont diffractés par les plans du réseau, perpendiculaires à la surface, et sont recueillis sur un écran fluorescent. La figure de diffraction représente alors l'intersection du réseau réciproque avec la sphère d'EWALD de rayon $1/\lambda$ (λ étant la longueur d'onde des électrons incidents).

La lecture directe du diagramme de diffraction permet d'obtenir des informations sur les reconstructions de surface, la rugosité ou la nature cristallographique du dépôt (amorphe, cristallin), etc... En outre, en suivant l'évolution de l'intensité des raies pendant la croissance, il est possible d'obtenir d'autres informations sur le mode ou la vitesse de croissance. En effet, si la croissance est dite bidimensionnelle, les plans se complètent au fur et à mesure, c.-à-d. que la rugosité moyenne de la surface évolue de façon oscillante. On peut alors contrôler le dépôt couche par couche en relevant l'intensité du pic spéculaire en fonction du temps.

Nous montrons, sur la figure 2.1, la courbe d'oscillations Nous montrons, sur la figure 2.1, la courbe d'oscillations de RHEED d'un dépôt de Ni.

2.3 Multicouches Au(001)/Ni

Ce système affiche un désaccord paramétrique de maille de $(a_{Au} - a_{Ni})/a_{Ni} = 15.6\%$. Malgré cette différence de maille très importante, l'épitaxie du Ni sur un substrat d'Au de direction (001) se fait de manière cohérente, c.-à-d. qu'il n'y a pas apparition de dislocation d'interface pour accommoder les deux paramètres de maille [55]. En outre, pour les premiers plans de Ni déposés, cette structure est pseudomorphe. La structure du film de Ni déposé adopte, parallèlement à l'interface, la maille du substrat d'Au. Les premières couches de Ni ont donc une structure quadratique.

Au cours de la croissance des multicouches Au/Ni, A. MARTY et B. GILLES utilisent le RHEED (Reflexion High Energy Electron Diffraction – diffraction d’électrons de grandes énergies) pour pouvoir contrôler le dépôt monocouche par monocouche en comptant le nombre d’oscillations de l’intensité du pic spéculaire. À partir de cinq monocouches déposées de Ni, GILLES et al. [56] observent une transition dans les oscillations de RHEED (voir la flèche sur la figure 2.1) : (voir la flèche sur la figure 2.1) : l’intensité du signal du RHEED chute brusquement

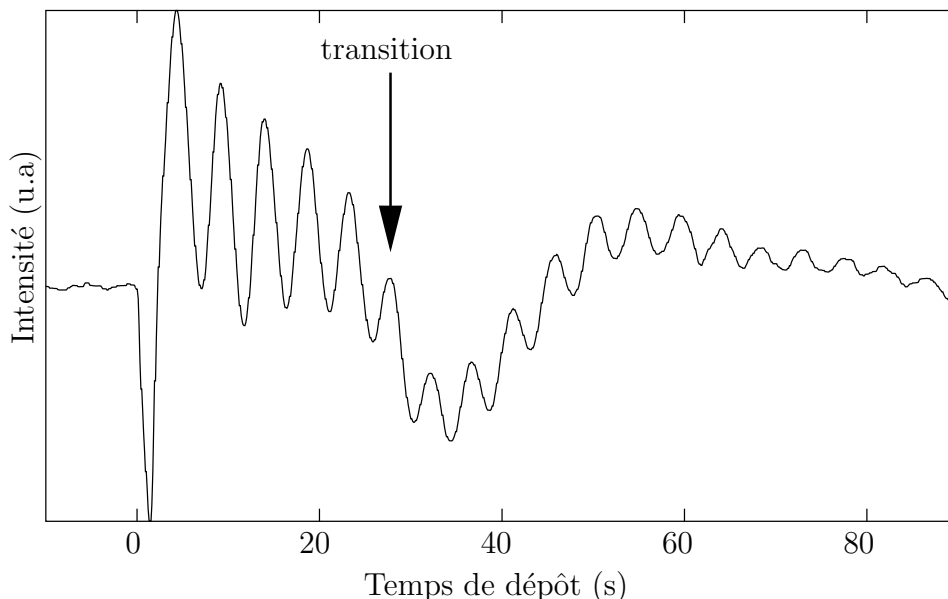


FIG. 2.1: Oscillations de RHEED observées lors de la croissance d’un film de Ni sur un substrat Au(001) [56]. À noter la transition dans les oscillations après la cinquième, et correspondant à cinq monocouches (flèche sur la figure).

On observe, en outre, que l’intensité du pic de BRAGG de RHEED due à la présence d’une structure Ni(110) est nulle pour les premières monocouches déposées, puis croît progressivement au cours du dépôt du film de Ni sur le substrat d’Au (figure 2.2) [56]. d’Au (figure 2.2) [56].

Nous allons dans cette section étudier différentes structures de multicouches Au(001)/Ni en fonction du nombre de monocouches de Ni, pour essayer de comprendre ce qui se passe au cours du dépôt de ces multicouches. Puis nous comparerons nos résultats aux résultats expérimentaux obtenus par rayons X [57] et par microscopie électronique à haute résolution [58].

Insistons sur l’hypothèse principale de cette étude : nous supposons que les multicouches Au(001)/Ni ont des interfaces abruptes. Ceci nous permet de simplifier considérablement nos simulations. Ainsi, nous ne prenons en compte que la compétition entre l’énergie d’interface Au(001)/Ni et l’énergie de volume du film de Ni déformé. Ceci est justifié par les résultats obtenus par rayons X (voir la figure 2.4). (voir la figure 2.4).

Notre étude est aussi restreinte aux minces films de Ni, avant l’apparition de défauts tels que des macles ou des dislocations. Nous nous plaçons dans le cas de films d’Au assez épais pour avoir les propriétés de l’Au massif loin des interfaces, et pour être ainsi, dans les mêmes conditions expérimentales que les études menées sur ces multicouches.

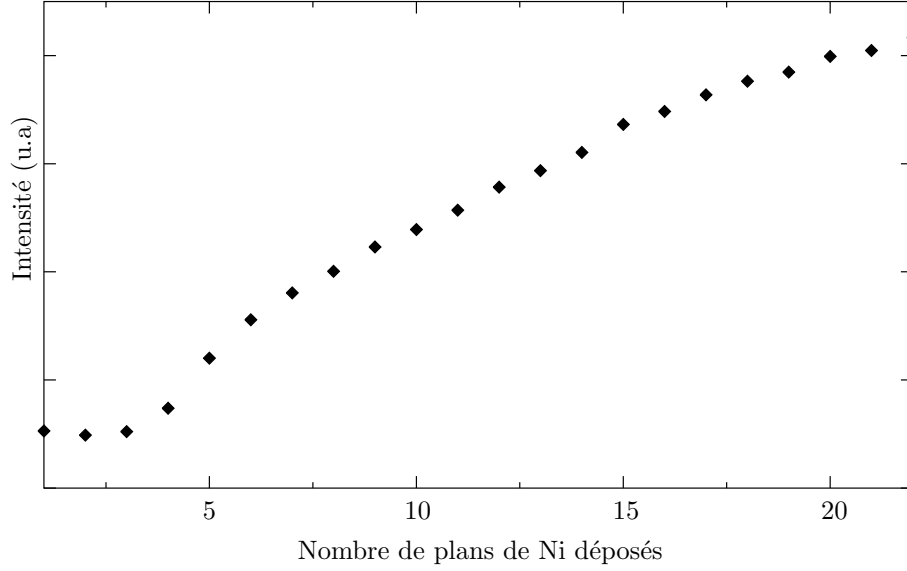


FIG. 2.2: Intensité de RHEED en unité arbitraire du pic de Bragg due à la présence de la structure Ni(110) en fonction du temps de dépôt [56].

2.3.1 Les différentes structures étudiées

Guidés par les résultats expérimentaux et numériques, nous nous sommes concentrés sur l'étude de six structures du Ni pris en sandwich entre deux tampons d'Au :

Ni(qc)[001] : une croissance pseudomorphe cohérente d'un Ni[001] quadratique centré (qc) sur le substrat d'Au qui a lieu expérimentalement pour une épaisseur de Ni inférieure à cinq monocouches.

Ni[011] : une croissance d'une structure de Ni[011] cfc qui a été observée expérimentalement avec de très nombreuses fautes d'empilement pour une épaisseur de Ni supérieure à 50 monocouches.

Ni[111] : une croissance incohérente de Ni[111] cfc. Sur un substrat Ag(001), des relaxations numériques [59] ont montré que le Ni(111) est le film le plus stable à 0 K pour une épaisseur de Ni inférieure à 3.3 monocouches. Ce point est discuté paragraphe 2.4.1. Ce point est discuté paragraphe 2.4.1.

Ni(hcp) : une croissance d'un Ni[2 $\bar{1}$ 10] hexagonal, car nous verrons que le Ni quadratique centré peut se transformer spontanément en une structure hexagonale. Les plans compacts (0001) sont alors perpendiculaires aux interfaces.

Ni(4H) : une croissance d'un Ni[2 $\bar{1}$ 10] 4H, c.-à-d. l'empilement de plans compacts de type A, B et C, avec la répétition périodique de la séquence ABAC. Cette structure est intermédiaire entre le Ni(hcp) (répétition d'une séquence AB) et le Ni(cfc) (répétition d'une séquence ABC). Le Ni(4H) peut être obtenu à partir d'un Ni(cfc) avec moitié moins de fautes d'empilement que le Ni(hcp). L'interface Au/Ni est cohérente. En effet, l'Au(001) possède un nombre pair de plans atomiques par période le long de la direction [100], ce qui est aussi le cas pour le Ni(4H) et le Ni(hcp) le long de la direction [0001].

2. RELAXATIONS NUMÉRIQUES

Par contre, le Ni cfc a une période de trois plans (ABC) le long de la direction [111]. Des diffractions de rayons X [57] confirment la présence de cette structure.

Ni(massif)[001] : une croissance incohérente de Ni[001] sur son paramètre de maille du massif, qui n'est donc pas contraint en volume, mais possède seulement une énergie d'interface avec l'Au(001).

Pour ne pas introduire d'énergie de surface, nous utilisons une boîte périodique de simulation. Sa taille doit être un multiple entier de la maille unité du substrat Au(001) et être aussi plus près que possible d'un multiple entier des cellules unités de surface du Ni(001) et Ni(111). Les valeurs optimales suffisamment petites sont 17 mailles unité le long de la direction [100] et 6 mailles unité le long de la direction [010]. Une monocouche d'Au comprend alors 204 atomes.

Ces tailles minimisent les déformations latérales, si une monocouche de Ni[111] parfaite adsorbée ou de Ni[001] se forment. Des simulations additionnelles ont été réalisées avec des boîtes périodiques de taille 6x6 qui minimisent la déformation induite dans un Ni[001] massif.

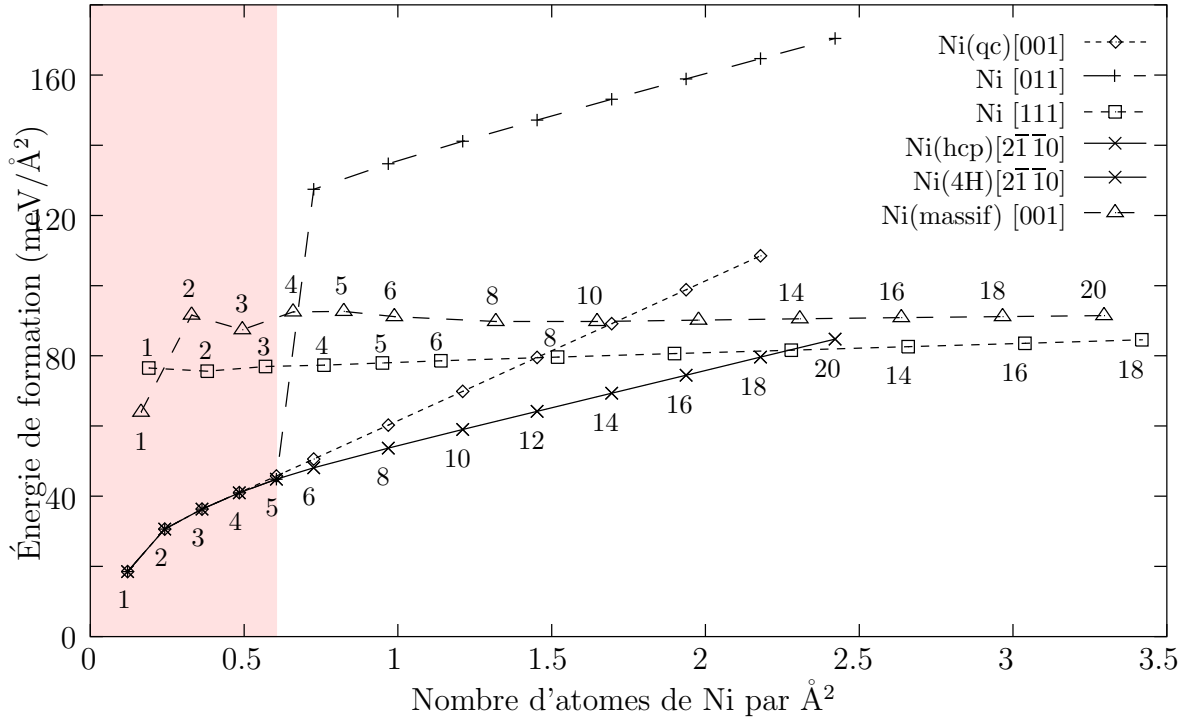


FIG. 2.3: Énergies de formation en $\text{meV}/\text{\AA}^2$ des multicouches Au(001)/Ni en fonction du nombre d'atomes de Ni par unité de surface, pour différentes structures du Ni.

Les dimensions latérales de la boîte périodique sont fixées durant la procédure de minimisation de l'énergie pour tenir compte, ainsi, de la contrainte résultant des tampons épais d'Au présents dans les multicouches étudiées.

Par contre, la taille de la boîte périodique, le long de la direction de croissance [001], n'est pas fixée mais est considérée comme une variable de l'énergie potentielle totale du système. Elle est donc optimisée comme les coordonnées des atomes durant la relaxation numérique. Le long de la direction [001], selon la parité du nombre de monocouches de Ni n , 20 ou 21 monocouches forment la couche d'Au, pour respecter la périodicité de la boîte périodique.

Nous avons vérifié que ces nombre sont assez importants pour obtenir les propriétés du massif au milieu de la couche d'Au.

La figure 2.3 montre l'énergie de formation par unité La figure 2.3 montre l'énergie de formation par unité de surface en $\text{meV}/\text{\AA}^2$:

$$E_f = (E_{total} - \mathcal{N}_{Au} E_{Au}^{Massif} - \mathcal{N}_{Ni} E_{Ni}^{Massif})/S$$

en fonction du nombre d'atomes de Ni par unité de surface $\nu_{Ni} = \mathcal{N}_{Ni}/S$. La variable ν_{Ni} nous permet de comparer des structures avec un nombre différent d'atomes par monocouche.

Sur la figure 2.3, nous pouvons distinguer Sur la figure 2.3, nous pouvons distinguer deux parties, l'une pour une épaisseur de Ni inférieure à cinq monocouches et l'autre pour une épaisseur supérieure, qui correspondent à deux structures différentes d'énergie minimale du film de Ni. Nous allons discuter de ceci en détail.

2.3.2 Épaisseur du Ni inférieure à 5 monocouches

Stabilité du Ni pseudomorphe

Le Ni pseudomorphe Ni[001] sur un substrat d'Au(001) est en tension, dans le plan perpendiculaire à l'axe de croissance (parallèle aux interfaces). La contrainte exercée par l'Au provoque alors une distortion quadratique de la maille du Ni. Le Ni[001] pseudomorphe est ainsi un quadratique centré (qc), qui correspond en fait, presque à une structure cubique centrée (cc). C'est la structure la plus stable pour une épaisseur de Ni inférieure à cinq monocouches.

Les structures Ni(hcp), Ni(4H) et Ni[011] ne sont pas stables et se transforment en Ni(qc)[001]. Les deux dernières structures considérées, Ni[111] et Ni(massif)[001] restent inchangées. Leurs énergies de formation sont au-dessus de celle du Ni(qc)[001] pseudomorphe à cause du fort coût énergétique de leurs interfaces Au/Ni incohérentes.

Comparaisons avec les expériences

Sur la figure 2.4, nous montrons la distortion Sur la figure 2.4, nous montrons la distortion $d_{(002)} - d_{Au(002)}$ pour une multicouche Au/Ni constituée de 4 monocouches de Ni. Nous comparons nos résultats avec ceux obtenus par MEHR [58] et par diffractions de rayons X [57].

Dans l'article [58], les auteurs ont mesuré à partir d'une image de MEHR, la distortion locale du réseau, le long de la direction perpendiculaire aux plans de la multicouche, en utilisant un logiciel de traitement d'images. Cette méthode a été décrite pour la première fois par BIERWOLF et al. [60]. Les caractéristiques principales de cette analyse sont les suivantes :

- la distortion du réseau est étendue sur des distances plus larges que la largeur nominale des couches de Ni ;
- le profil est asymétrique selon la direction de croissance : l'interface Au/Ni est plus abrupte que l'interface Ni/Au.

La conclusion de l'article [58] était que ces caractéristiques indiquent un mélange d'atomes d'Au et de Ni, c.-à-d. une interdiffusion aux interfaces.

Le profil obtenu par diffraction de rayons X a les mêmes caractéristiques générales que celui obtenu par MEHR avec, cependant, un profil plus abrupt que celui obtenu par MEHR. Le mélange aux interfaces n'est, toutefois, pas pris en compte dans les présentes simulations et les profils calculés sont donc abrupts. Malgré cela, nous pouvons noter qu'il y a une bonne similitude entre la courbe calculée et celle obtenue par diffraction de rayons X.

2.3.3 Épaisseur de Ni plus large que 5 monocouches

Stabilité des structures hexagonales du Ni

Au-dessus de 5 monocouches, les configurations quadratiques sont des points cols pour l'énergie potentielle : elles se transforment en un mélange de 4H et de hcp lorsque la configuration quadratique est perturbée par de petits déplacements aléatoires. Il apparaît de ces simulations que le Ni quadratique centré subit une transition structurale qui conduit à un empilement de plans compacts hexagonaux perpendiculaires aux plans $(002)_{Au}$ (voir la figure 2.5). $(002)_{Au}$ (voir la figure 2.5).

Ceci provoque l'apparition de deux variants dont l'axe \vec{c} est soit parallèle à $[100]_{Au}$, soit parallèle à $[010]_{Au}$. Ainsi, par exemple, l'orientation de la première phase est :

- Ni[0001] le long de Au[100] ;
- Ni[0 $\bar{1}$ 10] le long de Au[010] ;
- Ni[2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0] le long de Au[001].

Les structures hexagonales Ni(4H) et Ni(hcp), dont l'interface est cohérente avec le substrat Au(001), ont leurs plans compacts déformés de 6% en compression, le long de la direction $[0\bar{1}10]$, c.-à-d. le long de ces plans denses. D'autre part, la distance entre les plans compacts alignés le long des plans Au(200), est de 0.2% plus grande que dans le Ni cfc massif. Enfin, le glissement latéral entre les plans de type A et B est inférieur à celui trouvé dans une phase hexagonale parfaite (figure 2.5). (figure 2.5).

Ainsi, au-dessus de 5 monocouches, le film de Ni est en compression, tandis que pour une épaisseur inférieure, le film est sous tension.

Les structures Ni(4H) et Ni(hcp) ont presque les mêmes énergies de formation calculées avec notre potentiel. Les deux courbes sont indiscernables sur la figure 2.3. Les énergies des interfaces Au/Ni sont identiques : par raison de parité, Ni(4H) et Ni(hcp) sont cohérents avec l'Au(001) au contraire du Ni[011]. La différence de structure entre le 4H et le hcp par rapport au cfc est le nombre de fautes d'empilement : la phase 4H a deux fois moins de fautes d'empilements que la phase hcp. Par conséquent, le Ni(4H) devrait avoir une énergie plus basse que le Ni(hcp). Or, à cause de la sous-estimation, par notre potentiel, des énergies de fautes d'empilement, nos calculs ne peuvent différencier ces deux structures.

Pour une épaisseur de Ni comprise entre 5 et 16 monocouches de Ni, les trois structures Ni[111], Ni(massif)[001] et Ni[011] ont des énergies de formation hautes dues au coût énergétique des interfaces incohérentes. Toutefois, pour une épaisseur de 16 monocouches, les courbes des énergies de formation du Ni[111] et du Ni(massif)[001] croisent la courbe du Ni hexagonal, ce qui signifierait que le Ni hexagonal est moins favorable énergétiquement que le Ni[111] et le Ni[001]. Ceci est contradictoire avec les résultats expérimentaux.

Ce désaccord provient du fait que les défauts (macles, dislocations) ne sont pas pris en compte dans nos simulations. De larges boîtes sont nécessaires pour simuler des défauts tels que des macles. De plus, la compétition entre l'énergie d'interface et l'énergie de volume dépend de manière sensible de l'énergie de fautes d'empilement, pour de larges épaisseurs de Ni.

Nos résultats sont donc valides pour un nombre de monocouches inférieur à 16.

Comparaisons avec les expériences

Les résultats de ces relaxations numériques sont présentés sur la figure 2.6 et sont comparés aux coupes transversales des figure 2.6 et sont comparés aux coupes transversales des multicouches obtenues par MEHR [58].

Des simulations d'images de MEHR [61] ont montré que, dans le cas d'une structure hcp (empilement AB), les trous sont imagés comme des points blancs. Ces trous correspondent aux sites C vides. Par contre, dans le cas du 4H (empilement ABAC), les atomes dans les plans A compacts en excès sont imagés.

Pour des épaisseurs de l'ordre de 10 monocouches de Ni, la microscopie ne peut donc départager entre les deux structures hexagonales hcp et 4H, mais elle a confirmé nos résultats d'une structure de Ni hexagonale comprimée. Toutefois, ce sont les vues planes de MEHR [61] d'un film composé de 25 monocouches de Ni qui ont montré que l'empilement 4H est en majorité.

Pour de plus larges épaisseurs d'environ 100 Å, soit 50 monocouches de Ni, des expériences de diffraction de rayons X montrent l'apparition de la structure du Ni[011] cfc avec des fautes d'empilements. La MEHR [61] a confirmé ce point, mais a montré qu'en cours de croissance, les grains [011] de Ni contiennent de plus en plus de macles au détriment des fautes d'empilement.

2.4 Films de Ni

2.4.1 Structure des films de Ni

Comme nous l'avons déjà mentionné, une transformation de la structure des films déposés de Ni a été observée par RHEED (figure 2.1) durant la croissance. observée par RHEED (figure 2.1) durant la croissance. L'étude de la structure des films de Ni sur un substrat Au (état transitoire durant la croissance) est donc aussi importante que l'étude des multicouches Au/Ni qui sont les états finaux.

Nous avons étudié des films de Ni composés de n monocouches, n compris entre 1 et 24, sur un substrat d'Au de 20 monocouches. Dans ce cas, nous n'utilisons plus de conditions périodiques dans la direction de croissance. Nous trouvons que la structure du Ni est quadratique jusqu'à une épaisseur de 2 monocouches. La structure hexagonale apparaît ensuite, pour une épaisseur supérieure à 3 monocouches, ce qui est moins que dans le cas des multicouches où la transition se produit au bout de 5 monocouches. Ceci est relié au fait, qu'il n'y a qu'une interface Au/Ni au lieu de deux pour une multicouche.

En outre, le film de structure Ni[111] a l'énergie la plus basse, ce qui est en désaccord complet avec les résultats expérimentaux [57, 55], mais en accord avec les résultats de simulation obtenus par BOLDING et al. [59] sur un système similaire (Ag/Ni). Utilisant des potentiels du style EAM, ils ont trouvé qu'une structure de Ni(111) est le film le plus stable à 0 K pour une épaisseur supérieure à 3.3 monocouches, tandis que les résultats expérimentaux montrent que le Ni a une croissance (001) sur l'Ag [62].

Nous montrons qu'en réalité, ce désaccord avec les résultats expérimentaux peut être expliqué si nous tenons compte du recouvrement de la surface du film de Ni par une monocouche d'Au qui fait baisser considérablement les énergies de formation.

Le Ni a une énergie de surface quatre fois plus importante que celle de l'Au. Ainsi, le système préfère avoir une monocouche d'Au en surface plutôt qu'une monocouche de Ni.

Dans ce cas plus proche de la réalité, nos calculs montrent donc que le Ni[001] pseudo-morphe a une énergie de formation plus basse (voir figure 2.8), et que la transition a bien lieu à (voir figure 2.8), et que la transition a bien lieu à 5 monocouches comme observée en cours d'élaboration par RHEED (voir figure 2.1). (voir figure 2.1).

Quand une monocouche d'Au recouvre le film de Ni, il y a deux interfaces Au/Ni. Ceci est un désavantage pour la structure Ni(111) dont l'interface incohérente avec l'Au(100) a

une grande énergie. Par contre, pour la structure Ni[001] pseudomorphe, dont l'interface avec l'Au est cohérente, la diminution de l'énergie de surface compense largement le coût énergétique de l'interface supplémentaire.

Ce phénomène est similaire à celui de ségrégation de surface étudiée par F.DUCASTELLE et al. [63] avec un modèle de champ moyen utilisant un hamiltonien de liaisons fortes. Ils ont trouvé, avec les alliages Pt-Ni et Cu-Ag, qu'une monocouche d'un élément pur peut exister en surface.

plans Au	1 plan Ni	2 plans Ni
0	131.07	155.51
1	85.66	95.42
2	81.16	93.63
3	82.18	94.20
4	81.99	94.09
5	82.02	94.11

TAB. 2.1: *Énergies de formation (en meV) d'une monocouche de Ni et de deux monocouches de Ni en fonction du nombre de plans d'Au recouvrant ces films.*

Dans le tableau 2.1, nous donnons les énergies de formation Dans le tableau 2.1, nous donnons les énergies de formation en meV en fonction du nombre de plans d'Au recouvrant le film de Ni. Nous trouvons que 2 monocouches d'Au en surface correspondent à l'énergie de formation la plus basse. Toutefois les écarts en énergie sont faibles.

2.4.2 Mécanisme d'échange entre un adatome de nickel et un atome d'or

Si des atomes d'Au sont présents à la surface, surnageant lors du dépôt des atomes de Ni, un mécanisme d'échange spontané entre un adatome de Ni et un atome d'Au sur la surface (100) doit exister. Nous avons observé ce mécanisme, par dynamique moléculaire, à différentes températures.

La figure 2.9 montre les différentes étapes du mécanisme La figure 2.9 montre les différentes étapes du mécanisme d'échange à température ambiante. Cet échange atomique se déroule en deux étapes. D'abord, l'adatome de Ni sur la surface d'Au (vue a) entre à l'intérieur du premier plan de la surface (vue b) quand deux rangées [110] s'écartent. Puis, l'atome d'Au est éjecté du plan en surface (vue c) et il devient alors un adatome (vue d).

Ce mécanisme de diffusion a été mis en évidence pour Ni/Ni(100) [64], Cu/Cu(100) [65] et sur Pt(001) [66]. En outre, ce phénomène a été observé pour des adatoms d'Ir sur la surface d'Ir(001) à l'aide d'un microscope à effet de champ [67].

Ceci peut nous aider à donner une première description de la croissance des multicouches Au(001)/Ni et du profil chimique observé expérimentalement (figure 2.4). expérimentalement (figure 2.4). Quand un atome de Ni arrive sur la surface d'Au(001), il entre dans la couche d'Au en surface. Puis, durant la croissance du film de Ni, des atomes d'Au surnagent sur la surface et sont piégés de manière aléatoire dans le film de Ni. Ceci donne alors une interface fortement abrupte, mais toutefois, moins parfaitement que dans le cas de nos relaxations.

Lorsqu'on dépose ensuite des atomes d'Au sur le film de Ni, les atomes d'Au ne s'échangent pas avec les atomes de Ni du film, à cause de la plus faible énergie de surface de l'Au.

Ils comblent alors les plans incomplets de Ni. Comme le nombre de plans incomplets de Ni est assez important, la seconde interface est plus étalée que la première.

Nous avons alors un profil chimique asymétrique, caractérisé par une interface Au/Ni abrupte, et une interface Ni/Au étalée.

2.5 Multicouches Ag(001)/Ni et Au(001)/Co

Toutes les explications concernant les multicouches Au/Ni s'appliquent aussi pour les multicouches Ag(001)/Ni et Au(001)/Co, du moins en ce qui concerne les résultats de relaxations numériques avec l'approximation des interfaces abruptes.

2.5.1 Ag(001)/Ni

L'Ag étant cfc comme l'Au et ayant pratiquement le même paramètre de maille, les mêmes résultats structuraux s'appliquent pour les multicouches Ag(001)/Ni. Une transition structurale se produit pour une épaisseur de Ni supérieure à 5 monocouches, le Ni adoptant alors une structure hexagonale. Nous donnons, sur la figure 2.10, les courbes des énergies de formation par unité de surface en $\text{meV}/\text{\AA}^2$ en fonction du nombre de plans de Ni composant le film pour différentes structures.

Expérimentalement (RHEED, MEHR [61]), il semble que les multicouches Ag(001)/Ni produites soient de moins bonne qualité aux niveaux des interfaces que les multicouches Au(001)/Ni. Lors du début du dépôt des atomes de Ni, les observations au RHEED semblent indiquer une croissance par îlots. Si l'Ag et le Ni sont immiscibles, on s'attend effectivement à une faible mouillabilité de l'Ag par le Ni. Nous reviendrons sur la croissance des multicouches Ag(001)/Ni, dans le chapitre 5 consacré à l'étude dynamique de la croissance des multicouches. Notons simplement qu'effectivement, nous trouvons un mélange plus faible entre l'Ag et le Ni que dans le cas de l'Au-Ni. En effet, nous n'avons pratiquement pas d'interdiffusion entre les atomes d'Ag et de Ni. Nous avons, toutefois, un mécanisme d'échange entre les atomes d'Ag du substrat et les adatoms de Ni, mais les atomes de Ni se regroupent entre eux pour former des sortes d'îlots. La taille de la boîte ne nous permet pas de conclure définitivement à ce propos.

2.5.2 Au(001)/Co

Dans le cas du système Au(001)/Co, nous observons de manière identique une transformation de structure à 5 monocouches (voir figure 2.11). (voir figure 2.11).

La phase pseudomorphe du Co sur le substrat d'Au est quadratique centrée. Elle peut aussi être vue comme une structure cubique centrée mais déformée. Or, un Co, cubique centrée (cc), a été observé par PRINZ [68] épitaxié sur un substrat d'arséniure de gallium (GaAs) d'orientation (110).

Le paramètre de maille a été déterminé expérimentalement (IDZERDA et al. [69]) et calculé par LMTO (MIN et al. [70]) ayant comme valeur pour les deux références $a = 2.82 \text{ \AA}$. Nous trouvons, avec notre potentiel, aussi cette valeur. Notons juste que cette phase cc est instable par une déformation quadratique. C'est la déformation imposée par le substrat de GaAs qui permet de stabiliser cette phase.

Dans le tableau 2.2, Dans le tableau 2.2, nous comparons avec les résultats expérimentaux d'EXAFS (BRIZARD et al. [71]), les distances Co-Co dans le plan des interfaces (distance a

Monocouches de Co	Co dans le plan	Co hors du plan	Au hors du plan
2	2.88 (2.88)	2.46 (2.40)	2.64 (2.60)
4	2.88 (2.88)	2.44 (2.41)	2.64 (2.67)
6	2.88 (2.88)	2.44 (2.45)	2.64 (2.48)

TAB. 2.2: *Distances, Co-Co dans le plan des interfaces, Co-Co hors du plan et Au-Co hors du plan en Å, pour des monocouches d'épaisseurs 2, 4 et 6 monocouches de Co. Entre parenthèses, les résultats expérimentaux d'EXAFS (BRIZARD et al. [71]).*

sur la figure 2.12), (distance a sur la figure 2.12), et Co-Co (distance b) et Au-Co (distance c) hors du plan des interfaces, pour des monocouches de différentes épaisseurs.

Pour les distances Co-Co, les résultats expérimentaux et calculés sont concordants. Par contre, en ce qui concerne les distances Au-Co, les résultats sont différents. Ces distances n'existent qu'à l'interface dans le cas des interfaces abruptes. Pour la simulation, ces distances ne varient pas en fonction de l'épaisseur de Co.

Au-dessus d'une épaisseur de 5 monocouches, le Co adopte sa structure naturel hcp, ce qui a été effectivement observé par microscopie électronique (P. BAYLE [61]).

2.6 Conclusion

Nous avons montré que, durant la croissance, les films de Ni se recouvrent par des atomes d'Au. Ceci s'explique par des considérations énergétiques. Nous avons d'ailleurs décrit un mécanisme d'échange qui se déroule au début du dépôt du film de Ni. Nous reviendrons sur ce mécanisme dans le chapitre 5 en fournissant les énergies d'activation de ce processus pour nos trois systèmes Au/Ni, Au/Co et Ag/Ni où nous les comparons aux énergies d'activation de la diffusion normale.

Une transition structurale, pour une épaisseur de l'ordre de 5 monocouches, se produit dans les films de Ni. D'une structure quadratique centrée, le film de Ni adopte une structure hexagonale (hcp pur ou 4H). Nos résultats sont en bon accord avec les observations in-situ du RHEED [56], MEHR [58] et les mesures de diffraction de rayons X [57]. Dans le chapitre 5, nous montrerons que cette transformation est aussi observée par dynamique moléculaire.

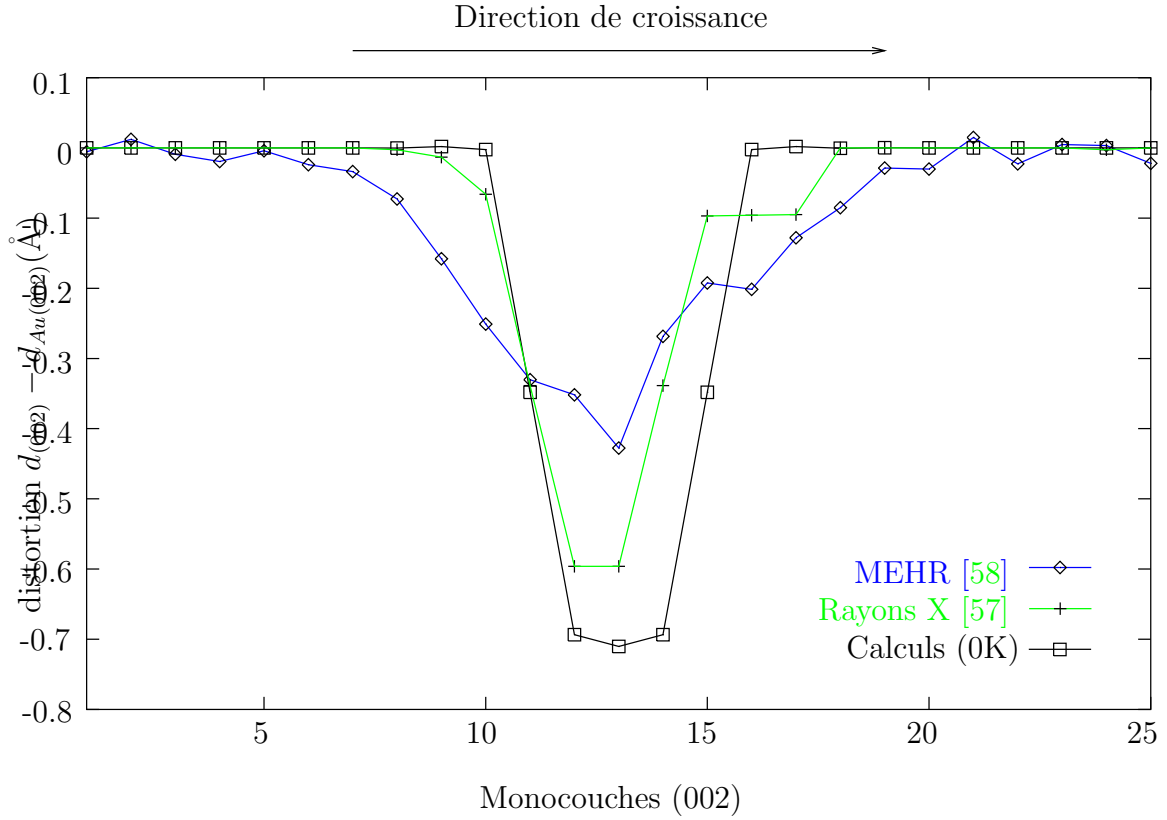


FIG. 2.4: Profils de distortion d'une multicouche $Au(001)/Ni$ de 4 monocouches de Ni . Les carrés représentent le profil calculé : les interfaces sont abruptes et symétriques. Les diamants et les croix sont respectivement, les profils expérimentaux obtenus par MEHR [58], et par rayons X [57]. Ces profils sont asymétriques et étendus sur une distance supérieure au nombre nominale de monocouches de Ni .

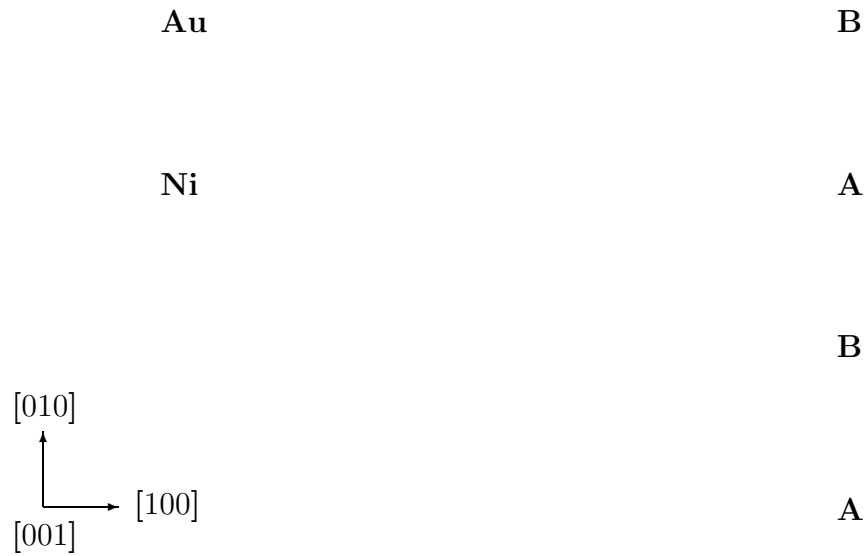


FIG. 2.5: *Section perpendiculaire à la direction de croissance d'une multicouche Au/Ni de 10 monocouches de Ni. C'est une phase hexagonale déformée avec 6 % de compression le long de la direction $[100]$; le glissement latéral entre les plans compacts de type A et B est plus petit que celui d'un hexagonal parfait.*

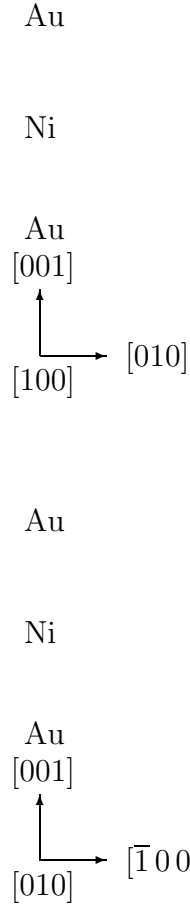


FIG. 2.6: Configurations calculées et expérimentales de 12 monocouches de Ni entre deux couches d'Au. Deux orientations différentes sont représentées ; en haut : coupe perpendiculaire à l'axe \vec{c} du Ni(hcp) (à gauche) et du Ni(4H) (à droite) ; en bas : coupe le long de l'axe \vec{c} ; les plans denses du Ni sont vus de côté. Pour chaque orientation, nous montrons la configuration calculée, l'image simulée et l'observation expérimentale[58].

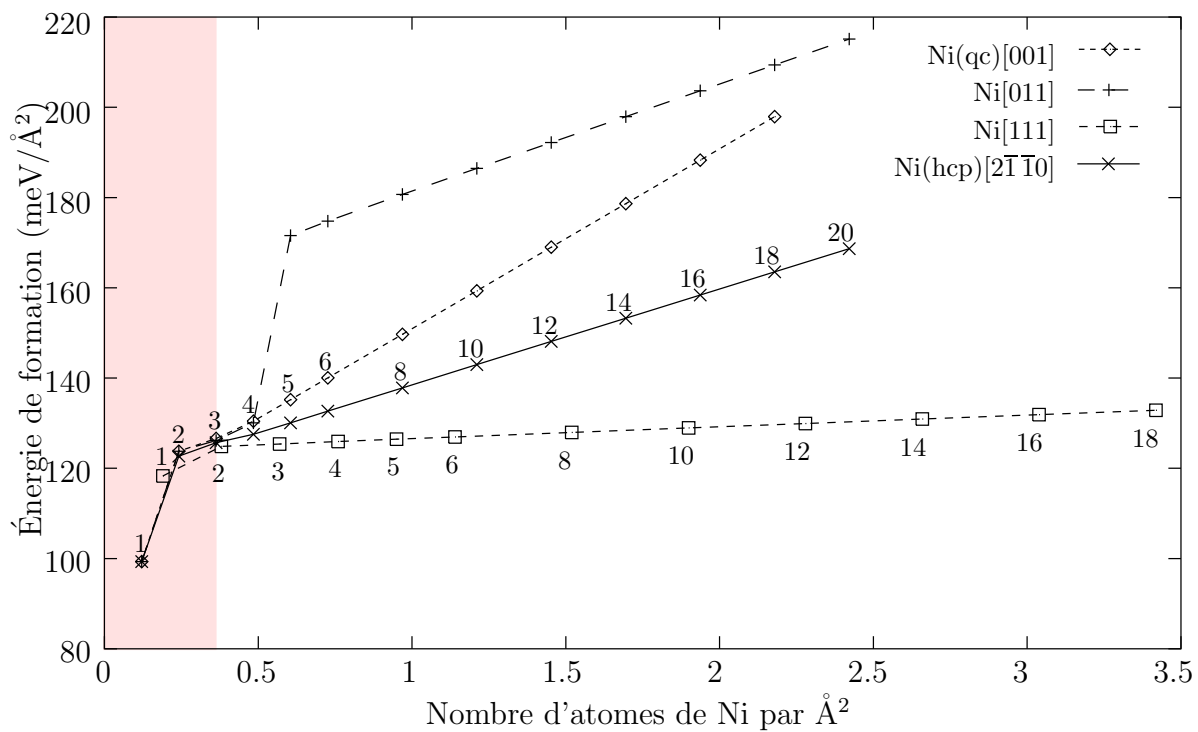


FIG. 2.7: Énergies de formation par unité de surface en $\text{meV}/\text{\AA}^2$ des films de Ni sur un substrat d'Au pour différentes structures, en fonction du nombre d'atomes de Ni par unité de surface. Les nombres indiquent le nombre de monocouches de Ni.

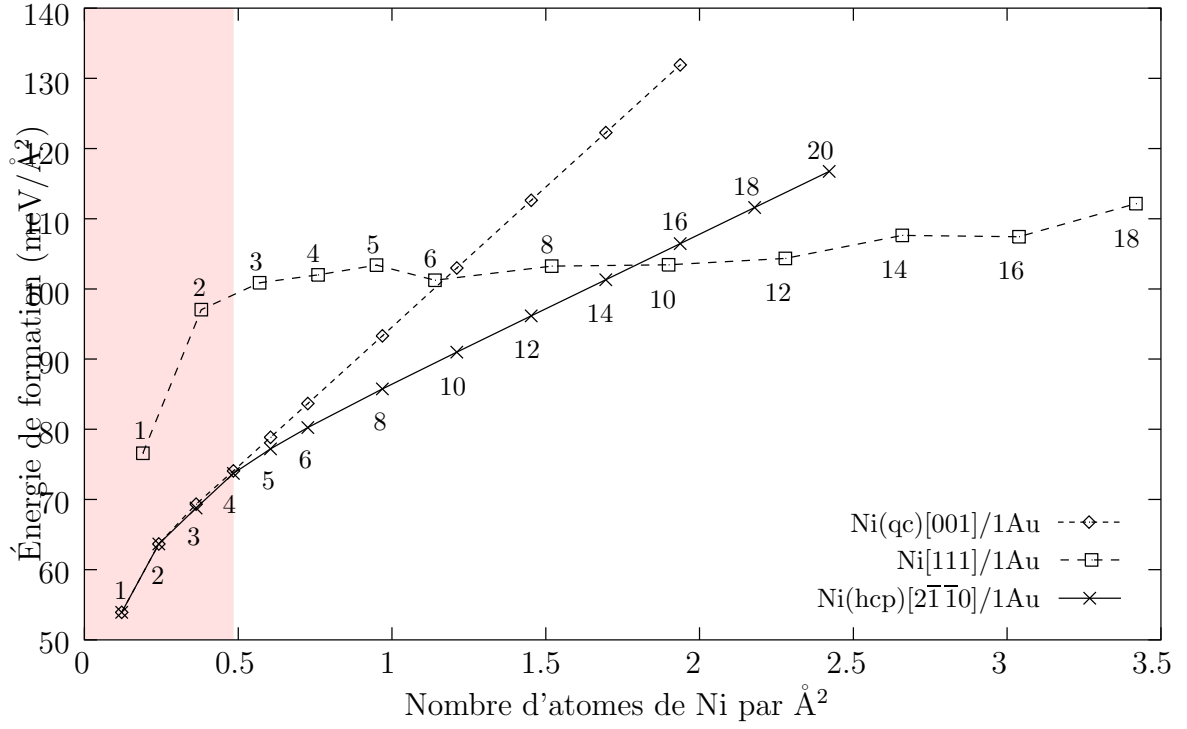


FIG. 2.8: Énergies de formation des films de Ni recouverts par une monocouche d'Au sur un substrat d'Au pour différentes structures en fonction du nombre d'atomes de Ni par unité de surface. Les nombres indiquent le nombre de monocouches de Ni.

a

b

c

d

FIG. 2.9: Quatre vues du mécanisme d'échange sur la surface (100) entre un adatome de Ni et un atome d'Au du premier plan en surface. a) L'adatome de Ni est sur la surface d'Au. b) Il entre dans la monocouche d'Au en surface pendant que les atomes plus proches voisins s'écartent. c) Un atome d'Au est alors éjecté de la monocouche et d) sa position initiale est ensuite occupée par l'atome de Ni.

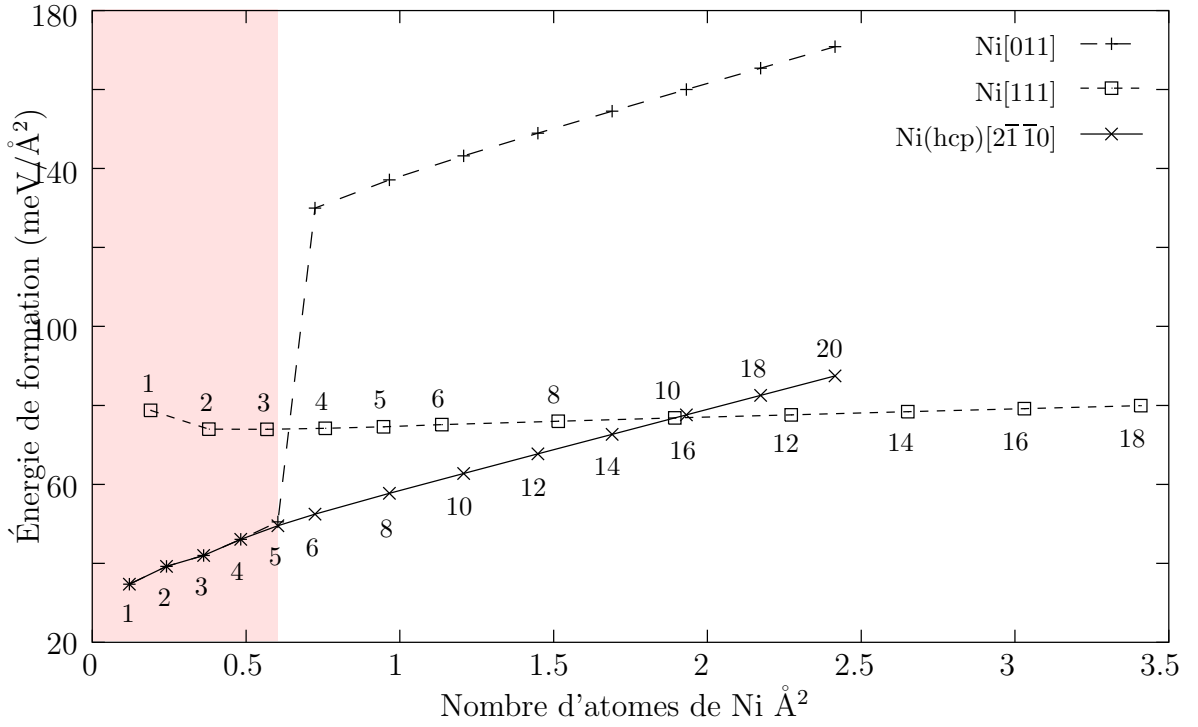


FIG. 2.10: Courbes des énergies de formation des multicouches Ag(001)/Ni en fonction du nombre de monocouches de Ni pour différentes structures du film de Ni.

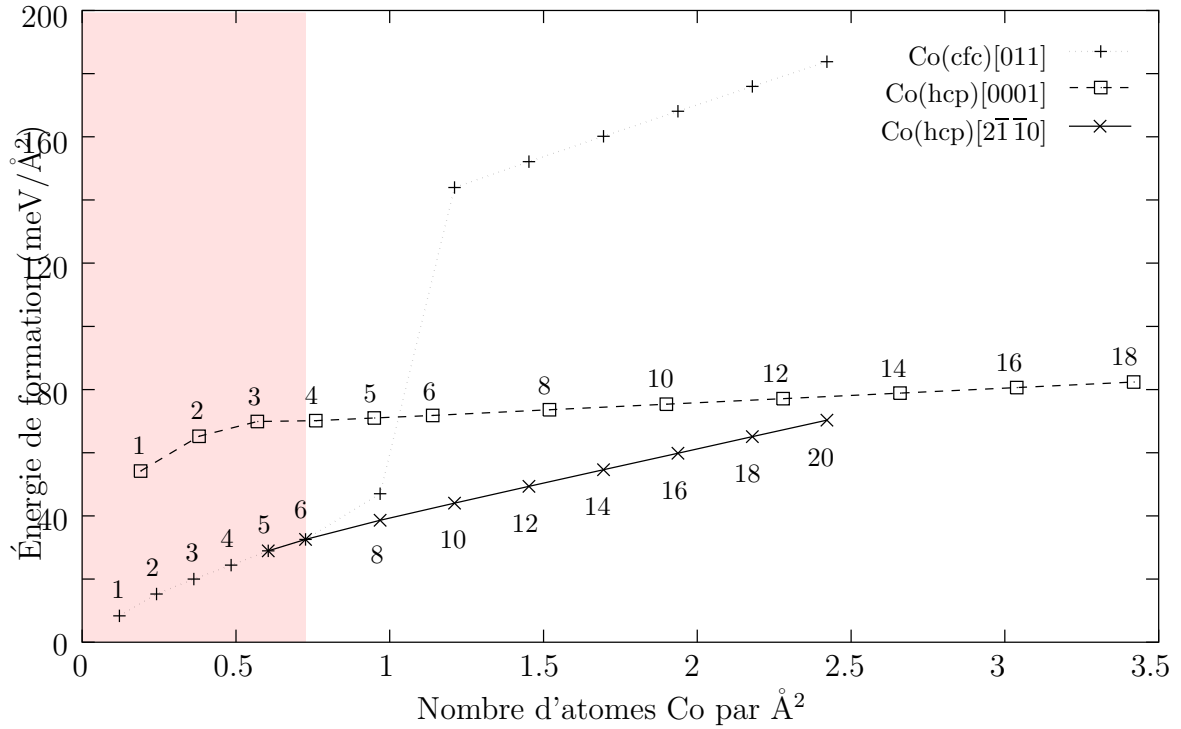


FIG. 2.11: Courbes des énergies de formation des multicouches Au(001)/Co en fonction du nombre de monocouches de Co pour différentes structures du film de Co.

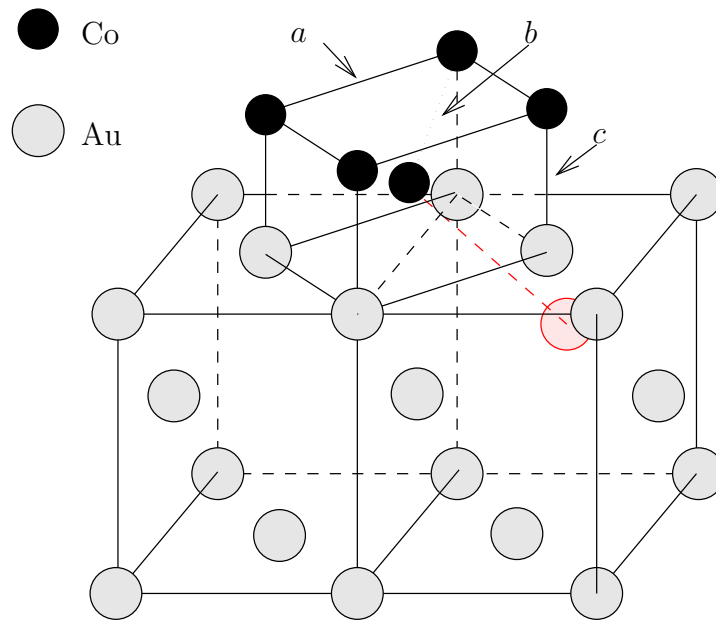


FIG. 2.12: Représentation des différentes distances déterminées par EXAFS [71]. (a) Co-Co dans le plan de l'interface, (b) Co-Co hors du plan et (c) Au-Co hors du plan.

3

Stabilité et contraintes

Tu peux toujours cacher la flamme, mais qu'est-ce que tu fais de la fumée ?

Joel CHANDLER HARRIS (*Proverbs of Uncle Remus*)

La transformation structurale du Ni vue au chapitre précédent se produit parce que la structure quadratique centrée pseudomorphe du Ni, imposée par le substrat d'Au, n'est pas stable. Pour un nombre réduit de monocouches de Ni, toutefois, les interactions au niveau de l'interface stabilisent cette structure. Lorsque le nombre de monocouches de Ni est supérieur à cinq, le film de Ni n'est alors soumis qu'à une déformation biaxiale. Sa structure pseudomorphe quadratique centrée devient instable.

Dans ce chapitre, nous étudions les contraintes qui s'exercent sur le film de Ni dans une multicouche. Deux questions sont importantes pour comprendre pourquoi une transition structurale se produit.

La première interrogation concerne la stabilité de la structure du Ni lorsque, par l'intermédiaire d'un substrat, il est soumis à une déformation biaxiale. En première approximation, pour une épaisseur de Ni suffisante, nous pouvons négliger le détail de ce qui se passe à l'interface.

Nous définirons pour cela les critères de stabilité d'un système sous déformation biaxiale. Ce critère dépend des constantes élastiques du système déformé, mais aussi des contraintes exercées. Avec ce critère, nous pouvons trouver les domaines de cohérence d'une structure épitaxiée sur une autre et montrer notamment que la structure quadratique centrée n'est pas stable pour un dépôt de Ni sur un substrat Au(001).

La deuxième question porte sur le détail des contraintes que l'Au exerce sur le Ni par l'intermédiaire de l'interface. Quelles sont leurs natures : biaxiales seulement ou plus complexes ? Comment évoluent-elles en fonction de l'épaisseur du film de Ni ?

Pour répondre à ces questions, nous devons calculer les contraintes d'interface, après avoir défini des contraintes au niveau atomique. En regardant l'évolution de ces contraintes d'interfaces en fonction de l'épaisseur de Ni, nous essayerons de montrer comment la structure quadratique est stabilisée jusqu'à cinq monocouches.

Pour définir le critère de stabilité, et les contraintes au niveau atomique, nous donnons dans un premier temps les définitions de quelques grandeurs élastiques : tenseur de déformations lagrangiennes, constantes élastiques et tenseur de contraintes globales.

Nous nous inspirons pour cela, du livre de LANDAU et LIFSHITZ consacré à la théorie de l'élasticité [72], du tome 1 des *Éléments de métallurgie physique* [73], ainsi que de la thèse de Frédéric LANÇON [74, Chapitre 4]. Mais les idées de base de ce chapitre proviennent du livre de Duane C. WALLACE sur la thermoélasticité [75, 76] où le critère de stabilité d'une structure est définie.

3.1 Définitions

Sous l'action de forces appliquées, les corps solides se déforment. Ils changent de forme et de volume. La position initiale de chaque point du solide sera désignée par la notation x^0 et la position finale après déformation sera notée x .

L'indice 0 sert à définir une grandeur de la configuration initiale. Tout symbole portant l'indice 0 est considéré comme constant ; il ne se dérive pas.

Si la déformation est uniforme dans tout le matériau, on parle de déformation homogène. Considérons un point particulier P^0 repéré par le vecteur \vec{r}^0 (de composantes $x_1^0 = x^0$, $x_2^0 = y^0$, $x_3^0 = z^0$) ; après déformation, il se trouve au point repéré par le vecteur \vec{r} .

3.1.1 Déformations lagrangiennes

La déformation homogène de $\{x^0\}$ à $\{x\}$ peut être définie par les neuf paramètres indépendants $u_{\alpha\beta}$, **gradients du vecteur déplacement**, \vec{u} et composantes du tenseur $\bar{\mathbf{u}}$ qui s'écrivent :

$$\vec{u} = \vec{r} - \vec{r}^0 \quad (3.1)$$

$$u_{\alpha\beta} = \partial u_{\alpha} / \partial x_{\beta} \quad (3.2)$$

Le tenseur que nous utilisons tout au long de ce chapitre est le tenseur lagrangien des déformations $\bar{\eta}$. Ces paramètres symétriques s'écrivent :

$$\eta_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} + \frac{\partial u_{\beta}}{\partial x_{\alpha}} + \sum_{\gamma} \frac{\partial u_{\gamma}}{\partial x_{\alpha}} \frac{\partial u_{\gamma}}{\partial x_{\beta}} \right) \quad (3.3)$$

Ils mesurent la variation des longueurs dans le matériau. Si nous considérons deux points très proches définissant un vecteur $d\vec{r}^0$, après la déformation, le vecteur joignant ces deux mêmes points est $d\vec{r}$. Avec l'équation 3.2, la variation de longueurs entre ces deux points s'écrit :

$$\|d\vec{r}\|^2 - \|d\vec{r}^0\|^2 = 2 \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial u_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} dx_{\alpha} dx_{\beta} + \sum_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} \frac{\partial u_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} \frac{\partial u_{\alpha}}{\partial x_{\gamma}} dx_{\beta} dx_{\gamma} \quad (3.4)$$

Le tenseur $\bar{\eta}$ est fonction du vecteur \vec{r}^0 . Ce tenseur est symétrique $\eta_{\alpha\beta} = \eta_{\beta\alpha}$. Pour une rotation rigide, $\eta_{\alpha\beta}$ est nulle. La fonctionnelle d'énergie potentielle, comme le tenseur $\bar{\eta}$, est invariant par rotation. On peut donc écrire :

$$E(\{x\}) = E(\{x^0\}, \bar{\eta}) \quad (3.5)$$

Nous n'avons fait aucune hypothèse sur le vecteur \vec{u} . En particulier nous ne lui avons pas imposé d'être infiniment petit : ces formules sont aussi valables pour des déformations finies.

3.1.2 Dérivées

Si la déformation est macroscopiquement homogène, c.-à-d. que le solide se déforme en tout point de la même manière, le tenseur $\bar{\bar{\eta}}$ ne dépend pas de \vec{r} . Nous avons alors une relation très simple entre \vec{r} et \vec{r}^0 :

$$\vec{r} = (\mathbf{I} + \bar{\bar{\mathbf{u}}}) \vec{r}^0 \quad (3.6)$$

Maintenant, cherchons à déterminer la variation du carré des longueurs. En substituant dans l'équation 3.4 la définition du tenseur En substituant dans l'équation 3.4 la définition du tenseur $\bar{\bar{\eta}}$ donnée par 3.3, nous pouvons écrire : $\bar{\bar{\eta}}$ donnée par 3.3, nous pouvons écrire :

$$r^2 - (r^0)^2 = 2 \sum_{\alpha\beta} r_\alpha^0 \eta_{\alpha\beta} r_\beta^0 \quad (3.7)$$

soit, en notation tensorielle et en utilisant l'indice t pour désigner le vecteur transposé :

$$r^2 - (r^0)^2 = 2 {}^t\vec{r}^0 \bar{\bar{\eta}} \vec{r}^0 \quad (3.8)$$

La première formule 3.7 montre que la dérivée du carré de La première formule 3.7 montre que la dérivée du carré de la longueur en fonction de $\bar{\bar{\eta}}$ ne dépend que de la valeur initiale \vec{r}^0 , d'où les relations :

$$\frac{\partial r^2}{\partial \eta_{\alpha\beta}} = 2 r_\alpha^0 r_\beta^0 \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial r}{\partial \eta_{\alpha\beta}} = \frac{r_\alpha^0 r_\beta^0}{r} \quad (3.10)$$

Avant de passer à la définition du tenseur de contraintes, nous transformons la dernière formule en utilisant la notation de VOIGT, plus pratique. Comme le tenseur des déformations lagrangiennes est symétrique, nous posons :

$$\begin{aligned} \eta_1 &= \eta_{11}, & \eta_2 &= \eta_{22}, & \eta_3 &= \eta_{33} \\ \eta_4 &= 2\eta_{23}, & \eta_5 &= 2\eta_{13}, & \eta_6 &= 2\eta_{12} \end{aligned}$$

et en utilisant alors $I = (\alpha, \beta)$ l'équation 3.10 devient : l'équation 3.10 devient :

$$\frac{\partial r}{\partial \eta_I} = \frac{r_\alpha^0 r_\beta^0}{r} \quad (3.11)$$

Nous laissons intentionnellement l'indice ⁰ pour montrer quelles sont les grandeurs constantes. Cette formule nous servira pour calculer la dérivée seconde de r en fonction de η_I , intervenant dans les calculs des constantes élastiques (p.51). Nous insistons de nouveau sur le fait, que ces formules sont valables aussi bien pour des déformations infinitésimales que pour des déformations finies.

3.1.3 Coefficients élastiques

On définit les **coefficients élastiques à l'ordre n** comme étant les éléments du tenseur d'ordre n des dérivées $n^{\text{ième}}$ de l'énergie par rapport aux éléments η_I du tenseur de déformation :

$$C_{I,J,\dots} = \frac{1}{V} \frac{\partial^n E}{\partial \eta_I \partial \eta_J \dots} \quad (3.12)$$

où E est l'énergie et V le volume du système. À température nulle, E représente l'énergie potentielle. Pour une transformation isotherme, il faut par contre dériver l'énergie libre $F = E - TS$.

Au premier ordre, nous obtenons le tenseur de contraintes $\bar{\sigma}$; au deuxième ordre, la matrice des constantes élastiques \mathbf{C} pour une **déformation homogène**. Les relations ci-dessus nous permettent de faire un développement limité de l'énergie potentielle au voisinage de l'équilibre :

$$E = E_0 + V \left[\sum_I^6 \sigma_I \eta_I + \frac{1}{2} \sum_{I,J}^6 C_{I,J} \eta_I \eta_J + \dots \right] \quad (3.13)$$

Comme l'a montré J.W. MARTIN [77, 78], le développement 3.13 de l'énergie en fonction des déformations le développement 3.13 de l'énergie en fonction des déformations η_I n'est valable qu'à déformation nulle pour un cristal centrosymétrique (chaque atome est un centre de symétrie). Sinon, il faut tenir compte des constantes élastiques internes.

Contraintes globales

Nos formules sont valables pour une énergie potentielle E ne dépendant que de la distance des atomes r^{ij} entre eux. Le cas plus général est traité par J.W. MARTIN [77, 78]. Grâce à la relation 3.10, nous pouvons dériver E par rapport à η_I et nous obtenons :

$$\sigma_I = \frac{1}{V} \sum_{\text{paire}\{i,j\}} \frac{\partial E}{\partial r^{ij}} \frac{r_\alpha^{ij} r_\beta^{ij}}{r^{ij}} \quad (3.14)$$

Nous donnons, dans l'annexe A, les formules des contraintes exprimées à partir de la fonctionnelle de notre potentiel.

Il est bien évident que, pour un système à l'équilibre, ce tenseur $\bar{\sigma}$ (dérivée première de E en fonction de $\bar{\eta}$) est nul, sinon le matériau se déformerait spontanément. Cherchons néanmoins un sens physique aux différents termes de cette expression.

La force \vec{F}^{ij} qu'exerce l'atome j sur l'atome i est l'opposé du gradient de E par rapport à \vec{r}^{ij} , soit :

$$\vec{F}^{ij} = -\overrightarrow{\text{grad}}_{(\vec{r}^{ij})} E = -\frac{\partial E}{\partial r^{ij}} \frac{\vec{r}^{ij}}{r^{ij}} \quad (3.15)$$

Les composantes de la force \vec{F}^{ij} s'écrivent donc :

$$F_\alpha^{ij} = -\frac{\partial E}{\partial r^{ij}} \frac{r_\alpha^{ij}}{r^{ij}} \quad (3.16)$$

En remplaçant dans l'expression 3.14, nous trouvons : En remplaçant dans l'expression 3.14, nous trouvons :

$$\sigma_I = -\frac{1}{V} \sum_{\text{paire}\{i,j\}} F_{\alpha}^{ij} r_{\beta}^{ij} \quad (3.17)$$

Lorsque nous appliquons une déformation η_I , la distance r^{ij} varie de $r_{\beta}^{ij} \eta_I$ dans la direction x_{α} (voir la figure 3.1). x_{α} (voir la figure 3.1).

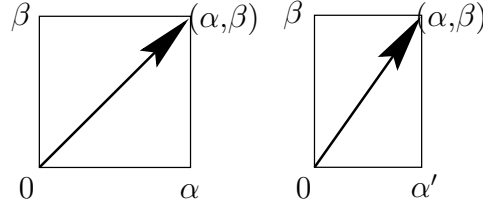


FIG. 3.1: Schéma montrant la variation de \vec{r}^{ij} lors d'une déformation selon l'axe horizontal.

La force \vec{F}^{ij} va s'opposer à ce mouvement et va fournir le travail $F_{\alpha}^{ij} r_{\beta}^{ij} \eta_I$. En sommant sur toutes les paires du système, la variation d'énergie va donc être de :

$$\Delta E = - \sum_{\text{paire}\{i,j\}} F_{\alpha}^{ij} r_{\beta}^{ij} \eta_{\alpha\beta} \quad (3.18)$$

qui est égale aussi à $V \sigma_I \eta_I$.

On retrouve alors le premier terme du développement limité 3.13 de l'énergie en fonction de η_I . limité 3.13 de l'énergie en fonction de η_I . Ce petit raisonnement nous sera utile pour comprendre la définition des contraintes au niveau atomique.

Constantes élastiques

Pour calculer les constantes élastiques, nous devons, d'après la formule 3.12, dériver deux fois l'énergie potentielle. formule 3.12, dériver deux fois l'énergie potentielle. En sachant que r^{ij} ne dépend que de r_0^{ij} nous trouvons :

$$C_{IJ} = \frac{1}{V} \sum_{\text{paire}\{i,j\}} \left[\sum_{\text{paire}\{k,l\}} \frac{\partial^2 E}{\partial r^{ij} \partial r^{kl}} \frac{\partial r^{ij}}{\partial \eta_I} \frac{\partial r^{kl}}{\partial \eta_J} + \frac{\partial E}{\partial r^{ij}} \frac{\partial (r^{ij})^2}{\partial \eta_I \partial \eta_J} \right] \quad (3.19)$$

Le seul terme que nous ne connaissons pas est la dérivée seconde de r^{ij} . D'après l'équation 3.11, la dérivée seconde s'écrit : D'après l'équation 3.11, la dérivée seconde s'écrit :

$$\frac{\partial r^2}{\partial \eta_I \partial \eta_J} = r_{\alpha}^0 r_{\beta}^0 \frac{\partial (1/r)}{\partial \eta_J} = -\frac{r_{\alpha}^0 r_{\beta}^0 r_{\gamma}^0 r_{\delta}^0}{r^3} \quad (3.20)$$

avec $I = (\alpha\beta)$ et $J = (\gamma\delta)$.

Nous pouvons maintenant écrire l'expression des constantes élastiques en fonction des dérivées premières et secondes de l'énergie E :

$$C_{IJ} = \frac{1}{V} \sum_{\text{paire}\{i,j\}} \sum_{\text{paire}\{k,l\}} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial r^{ij} \partial r^{kl}} - \delta_{\{i,j\},\{k,l\}} \frac{1}{r^{ij}} \frac{\partial E}{\partial r^{ij}} \right] \frac{r_{\alpha}^{ij} r_{\beta}^{ij} r_{\gamma}^{kl} r_{\delta}^{kl}}{r^{ij} r^{kl}} \quad (3.21)$$

où $\delta_{\{i,j\},\{k,l\}}$ est le symbole de KRONECKER qui vaut 1 lorsque les paires $\{i,j\}$ et $\{k,l\}$ sont identiques.

Dans l'annexe A, nous donnons les formules des dérivées premières et secondes de l'énergie potentielle en fonction des η pour un potentiel à N corps. Nous donnons aussi l'expression des constantes élastiques.

Grâce à ces relations, nous sommes capables de calculer les contraintes globales exercées sur un système et ses constantes élastiques. Ces expressions vont nous servir pour définir le critère de stabilité.

3.2 Critère de stabilité

3.2.1 Stabilité d'un cristal

Selon la théorie dynamique du réseau cristallin (BORN et HUANG [79], [80]) un cristal de N atomes peut être le siège de deux «vraies» déformations :

- $3N - 3$ **internes** qui peuvent être uniquement spécifiées par la totalité des coordonnées normales q_λ du réseau ;
- 6 **externes** qui peuvent être considérées comme les éléments du tenseur $\bar{\bar{\eta}}$ des déformations homogènes macroscopiques.

Les propriétés de ces déformations sont décrites d'une part, par la matrice dynamique \mathcal{D} , et d'autre part par la matrice \mathcal{B} élastique de rigidité appelée aussi matrice des contraintes-déformations.

Cette dernière matrice à déformation nulle est la matrice des constantes élastiques \mathbf{C} .

Le critère de stabilité du réseau de BORN [79, 75], exprime que le cristal est stable pour des déformations internes ou externes, si toutes les valeurs propres ω_λ^2 (mode propre des phonons) de la matrice dynamique \mathcal{D} et toutes les valeurs propres \mathcal{M}_r ($r = 1, \dots, 6$) de la matrice élastique de rigidité \mathcal{B} sont positives.

Ainsi, selon cette théorie, deux catégories fondamentales de transitions de phases structurales peuvent se produire associées à l'annulation :

- d'un mode propre ω_λ de phonons ;
- d'une valeur propre \mathcal{M}_r de la matrice \mathcal{B} .

Dans ce dernier cas, le cristal subit une distortion macroscopique «spontanée» qui est définie par le vecteur propre \mathcal{L}_r . Ce vecteur propre \mathcal{L}_r est une combinaison linéaire des déformations homogènes η_I .

Le film de Ni sur le substrat d'Au(001) subit une déformation biaxiale de 15.6% ((2.874 – 2.486)/2.486). Dans cette partie, nous allons montrer qu'un Ni de structure quadratique centrée subissant une déformation biaxiale de 15.6%, n'est pas stable. Nous allons même définir, en fonction de la déformation biaxiale appliquée, la zone de stabilité du quadratique centré et les distortions macroscopiques le transformant dans les zones instables.

En guise d'exemple pédagogique, nous avons calculé, dans l'annexe B, le critère de stabilité pour une chaîne d'atomes interagissant aux seconds voisins avec un potentiel de LENNARD-JONES, lorsque nous augmentons son paramètre de maille. Nous donnons aussi ses courbes de dispersion. Nous montrons que lorsque le critère s'annule, les modes propres ne sont plus linéaires en fonction du vecteur d'onde k à l'origine, mais proportionnels à k^2 . Dans ce cas, le critère de stabilité permet d'indiquer l'instabilité sans qu'un mode mou n'apparaisse.

Mais avant de trouver l'expression des valeurs propres \mathcal{M}_r de la matrice élastique de rigidité \mathcal{B} , nous devons définir cette matrice.

3.2.2 Matrice élastique de rigidité \mathcal{B}

À déformation nulle, la matrice élastique de rigidité \mathcal{B} correspond à la matrice des constantes élastiques \mathbf{C} . Par exemple, pour un cristal cubique[81], il y a trois critères de stabilité :

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0 \quad (3.22)$$

Les deux premiers se comprennent aisément. Le premier est le module de rigidité $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$, tandis que le second est le module de cisaillement. Le troisième critère s'oppose à un cisaillement quadratique.

Ces trois critères ne sont valables que pour une contrainte nulle appliquée au système.

WALLACE [75, 76] donne une définition généralisée aux contraintes non nulles en définissant les coefficients élastiques de rigidité $\mathcal{B}_{\alpha\beta\gamma\delta}$.

Prenons un cristal qui se trouve dans une configuration initiale **arbitraire** \mathbf{X}_0 . On lui applique une déformation non nulle qui fait changer la configuration du système de \mathbf{X}_0 en \mathbf{X} . On définit alors la matrice élastique de rigidité \mathcal{B} par :

$$\mathcal{B}_{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{X}_0) \equiv \left[\frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{X})}{\partial \eta_{\gamma\delta}} \right]_{\mathbf{X}_0} \quad (3.23)$$

Cette matrice donne les dérivées des contraintes en fonction des déformations. Si le système est stable, les contraintes doivent augmenter lorsqu'on applique une déformation supplémentaire quelconque au système.

L'expression de \mathcal{B} [75] est alors donnée par la formule :

$$B_{\alpha\beta\gamma\delta} = C_{\alpha\beta\gamma\delta} + \frac{1}{2} \left[\sigma_{\alpha\delta}(\mathbf{X}_0) \delta_{\beta,\gamma} + \sigma_{\beta\delta}(\mathbf{X}_0) \delta_{\alpha,\gamma} + \sigma_{\alpha\gamma}(\mathbf{X}_0) \delta_{\beta,\delta} + \sigma_{\beta\gamma}(\mathbf{X}_0) \delta_{\alpha,\delta} - 2\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{X}_0) \delta_{\gamma,\delta} \right] \quad (3.24)$$

où $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$ sont les coefficients élastiques qui sont définis par la relation suivante :

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta} \equiv \left[\Omega^{-1}(\mathbf{X}) \frac{\partial^2 E(\mathbf{X})}{\partial \eta_{\alpha\beta} \partial \eta_{\gamma\delta}} \right]_{\mathbf{X}_0} \quad (3.25)$$

où Ω est le volume du système.

L'équation 3.24 montre que \mathcal{B} dépend explicitement L'équation 3.24 montre que \mathcal{B} dépend explicitement de l'état des contraintes appliquées. Dans le cas général, \mathcal{B} a une symétrie différente de \mathbf{C} .

3.2.3 Déformations biaxiales

Pour une déformation biaxiale le long des axes x et y, le tenseur des contraintes $\bar{\bar{\sigma}}$ (voir figure 3.2) contraintes $\bar{\bar{\sigma}}$ (voir figure 3.2) s'écrit :

$$\bar{\bar{\sigma}} = \begin{pmatrix} s & 0 \\ & s \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.26)$$

Le structure cfc du Ni devient alors quadratique centré dont les axes principaux sont à 45° de ceux du cfc. Toutefois, dans les calculs qui suivent nous considérons une maille quadratique à faces centrées. En effet, notre structure de départ étant un cfc, nous préférons

3. STABILITÉ ET CONTRAINTES

avoir les mêmes axes principaux pour la structure déformée. Par la suite, le Ni quadratique à faces centrées sera appelé, pour simplifier, Ni quadratique.

Les constantes élastiques non nulles du Ni quadratique sont alors :

$$\begin{aligned} C_{11} &= C_{22}; & C_{33}; & C_{13} \\ C_{12} &= C_{23}; & C_{44}; & C_{66} \end{aligned} \quad (3.27)$$

soit en notation matricielle :

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & & \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & & & \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & 0 & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix} \quad (3.28)$$

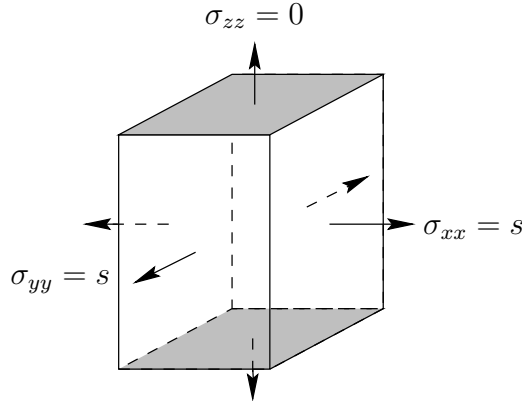


FIG. 3.2: Schéma de la maille du Ni quadratique montrant les symétries du système et les composantes du tenseur de contraintes $\bar{\bar{\sigma}}$.

En utilisant alors l'équation 3.24, la matrice \mathcal{B} des En utilisant alors l'équation 3.24, la matrice \mathcal{B} des élastique de rigidité s'écrit :

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} C_{11} + s & C_{12} - s & C_{13} - s & & & \\ C_{12} - s & C_{11} + s & C_{13} - s & & & \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} + \frac{1}{2}s & & \\ & 0 & & & C_{44} + \frac{1}{2}s & \\ & & & & & C_{66} + s \end{pmatrix} \quad (3.29)$$

Valeurs propres de \mathcal{B}

La structure du Ni quadratique est stable si la matrice \mathcal{B} est définie positive, i.e. toutes ses valeurs propres sont positives.

Nous calculons alors ses cinq valeurs propres, \mathcal{M}_1 étant une valeur propre double :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{M}_1 &= \frac{1}{2} (2 C_{44} + s) \\
 \mathcal{M}_2 &= C_{66} + s \\
 \mathcal{M}_3 &= C_{11} - C_{12} + 2 s \\
 \mathcal{M}_4 &= \frac{1}{2} \left[C_{11} + C_{12} + C_{33} \right. \\
 &\quad \left. - \sqrt{(C_{11} + C_{12} + C_{33})^2 + 4(2 C_{13}^2 - C_{11} C_{33} - C_{12} C_{33} - 2 C_{13} s)} \right] \\
 \mathcal{M}_5 &= \frac{1}{2} \left[C_{11} + C_{12} + C_{33} \right. \\
 &\quad \left. + \sqrt{(C_{11} + C_{12} + C_{33})^2 + 4(2 C_{13}^2 - C_{11} C_{33} - C_{12} C_{33} - 2 C_{13} s)} \right]
 \end{aligned} \tag{3.30}$$

\mathcal{M}_4 est positive, si le deuxième facteur dans la racine carrée est négatif. \mathcal{M}_5 ne s'annule jamais. Nous pouvons donc écrire les quatre critères de stabilité¹ :

$$2 C_{44} + s > 0 \tag{3.31}$$

$$C_{66} + s > 0 \tag{3.32}$$

$$C_{11} - C_{12} + 2s > 0 \tag{3.33}$$

$$C_{33} (C_{11} + C_{12}) - 2 C_{13} (C_{13} - s) > 0 \tag{3.34}$$

Nous devons trouver les différentes valeurs où un critère de stabilité s'annule. Ensuite, nous pourrions regarder à quel domaine correspond une déformation du Ni de 15.6%. Nous traçons, sur la figure 3.3, les courbes de valeurs des quatre critères de stabilité d'un Ni quadratique centré déformé biaxialement en fonction de la déformation imposée. Nous nous sommes arrêtés à 20% de déformation maximale.

Nous pouvons voir que deux expressions s'annulent. L'expression (3.34) s'annule la première lorsqu'on applique L'expression (3.34) s'annule la première lorsqu'on applique une déformation biaxiale de 5.74%. Elle correspond à l'annulation de la valeur propre \mathcal{M}_4 . L'expression (3.33) s'annule en deuxième pour 10.65%, L'expression (3.33) s'annule en deuxième pour 10.65%, et correspond à la valeur propre \mathcal{M}_2 .

La cassure pour 7.5%, visible sur la courbe des valeurs du critère de stabilité \mathcal{M}_4 , est due à une rupture de pente (la pente de la courbe n'est pas continue), en cet endroit, des constantes élastiques. Pour cette valeur, certaines distances entre atomes voisins sont égales au rayon de coupure r_c . Notre potentiel est continu, ses dérivées premières et secondes aussi. La cassure est provoquée par la non-dérivabilité en r_c de la dérivée seconde. Or, ces dérivées secondes interviennent dans le calcul des constantes élastiques. Notons cependant que si nous avons utilisé un potentiel tronqué sans potentiel de raccord, nos courbes des valeurs des critères de stabilité seraient discontinues.

Maintenant, il nous reste à trouver pour quelle déformation spontanée le Ni quadratique centré devient instable lorsqu'on l'étire.

¹Les $C_{\alpha\beta}$ sont les constantes élastiques du système sous contrainte

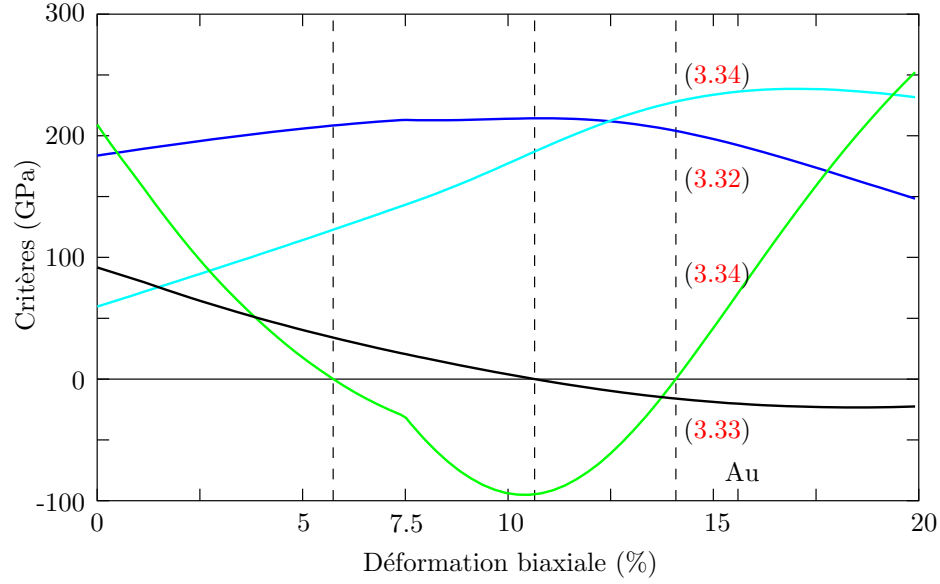


FIG. 3.3: Courbes de valeurs des quatre critères de stabilité en GPa d'un Ni quadratique centré déformé biaxialement en fonction de la déformation imposée (en % du paramètre de maille du Ni).

Vecteurs propres de \mathcal{B}

Pour répondre à cette question, nous devons calculer les vecteurs propres correspondant aux valeurs propres de la matrice \mathcal{B} .

Les déformations qui correspondent à la valeur propre double \mathcal{M}_1 sont η_4 et η_5 déformations de cisaillement perpendiculairement à la contrainte biaxiale exercée. Le vecteur \mathcal{L}_2 de \mathcal{M}_2 est $\eta_6 = \eta_{xy}$ déformation de cisaillement dans le plan.

\mathcal{M}_3 est la valeur propre d'une déformation biaxiale opposée selon les axes x et y de vecteur propre :

$$\bar{\mathcal{L}}_3 = \begin{pmatrix} \eta & 0 \\ 0 & -\eta \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.35)$$

Les deux autres vecteurs propres sont plus compliqués. Si nous posons :

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_1 &= \sqrt{(C_{11} + C_{12} - C_{33})^2 + 8 C_{13} (C_{13} - s)} \\ \mathcal{A}_2 &= (C_{12} - s) \\ \mathcal{A}_3 &= \mathcal{A}_2 (C_{33} - C_{11} - C_{12}) - 2 C_{13} (C_{13} - s) \\ \mathcal{A}_4 &= (C_{11} - 3 C_{12} - C_{33} + 4 s + \mathcal{A}_1) \end{aligned}$$

alors nous pouvons définir deux quantités :

$$\mathcal{U} = \frac{\mathcal{A}_3}{C_{13}\mathcal{A}_4}; \quad \mathcal{V} = \frac{\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2}{C_{13}\mathcal{A}_4}$$

Nous pouvons alors écrire les vecteurs propres $\overline{\overline{\mathcal{L}_4}}$ et $\overline{\overline{\mathcal{L}_5}}$:

$$\overline{\overline{\mathcal{L}_4}} = \begin{pmatrix} \mathcal{U} + \mathcal{V} & & 0 \\ & \mathcal{U} + \mathcal{V} & \\ & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.36)$$

$$\overline{\overline{\mathcal{L}_5}} = \begin{pmatrix} \mathcal{U} - \mathcal{V} & & 0 \\ & \mathcal{U} - \mathcal{V} & \\ & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.37)$$

D'après les courbes de la figure 3.3, les deux distortions D'après les courbes de la figure 3.3, les deux distortions qui se produisent correspondent aux vecteurs propres $\overline{\overline{\mathcal{L}_2}}$ et $\overline{\overline{\mathcal{L}_4}}$.

Nous montrons, sur la figure 3.4, les deux distortions. Nous montrons, sur la figure 3.4, les deux distortions. La déformation \mathcal{L}_4 conserve la symétrie quadratique. Nous avons deux variants qui apparaissent : une structure quadratique plus allongée que la déformation moyenne subie, et une structure quadratique plus large.

La déformation \mathcal{L}_2 correspond à un cisaillement de la maille quadratique dans le plan de la déformation subie. Nous avons quatre variants qui apparaissent, car la symétrie quadratique est brisée. La structure peut se cisailer selon la direction x en deux variants, ou selon l'autre axe en deux autres variants.

Ce cisaillement de la maille quadratique à faces centrées permet d'obtenir une structure cfc[011] (voir figure 3.5). une structure cfc[011] (voir figure 3.5). Par contre, elle ne permet pas d'arriver aux structures hexagonales hcp et 4H de direction de croissance $[2\bar{1}\bar{1}0]$. En effet, tous les atomes de la structure quadratique centrée sont équivalents, alors qu'il y a deux sous-réseaux dans la structure hcp.

Nos critères de stabilité nous permettent de trouver les zones d'instabilité, mais ne peuvent nous prédire exactement les structures stables.

Néanmoins, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, en considérant un cisaillement des plans (200) les uns par rapports aux autres, nous pouvons retrouver l'hcp, le cfc[011] ou le 4H (voir figure 3.5). (voir figure 3.5). Ce cisaillement est inhomogène, au contraire de la déformation \mathcal{L}_2 .

3.2.4 Discussion

Une structure qui est instable selon un déformation \mathcal{L}_ϵ , est une structure dont toutes les forces sur les atomes sont nulles, mais dont l'énergie est un minimum pour toutes les déformations, **sauf pour la déformation \mathcal{L}_ϵ** . Cette structure va donc spontanément se déformer selon \mathcal{L}_ϵ .

D'après la figure 3.3, D'après la figure 3.3, nous pouvons distinguer quatre domaines où la structure du Ni quadratique centrée est :

$\mathcal{D}_1 - [0\% - 5.74\%]$: stable ;

$\mathcal{D}_2 - [5.74\% - 10.65\%]$: instable selon la déformation \mathcal{L}_4 ;

$\mathcal{D}_3 - [10.65\% - 14.09\%]$: instable selon les déformations \mathcal{L}_4 et \mathcal{L}_2 ;

$\mathcal{D}_4 - [14.09\% - \dots]$: instable selon la déformation \mathcal{L}_2 .

Les critères de stabilité permettent de donner de manière simple les structures cohérentes du Ni épitaxiées sur un substrat, lui imposant une déformation donnée.

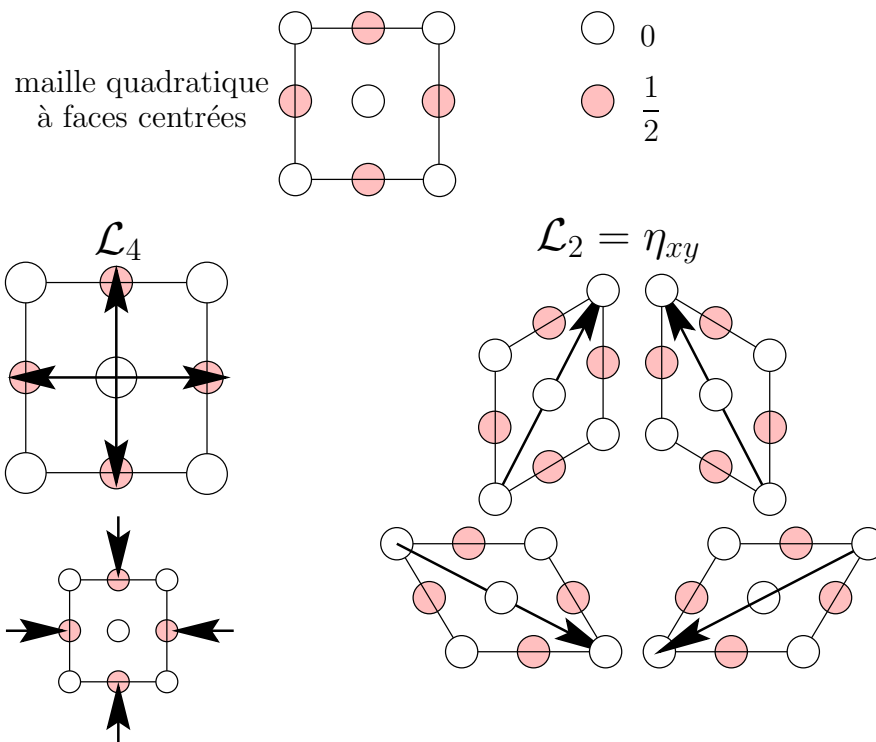


FIG. 3.4: Schéma des deux déformations \mathcal{L}_4 et \mathcal{L}_2 rendant instables une structure de Ni quadratique centrée. Nous représentons les deux variants possibles pour \mathcal{L}_4 et les quatre variants pour \mathcal{L}_2 .

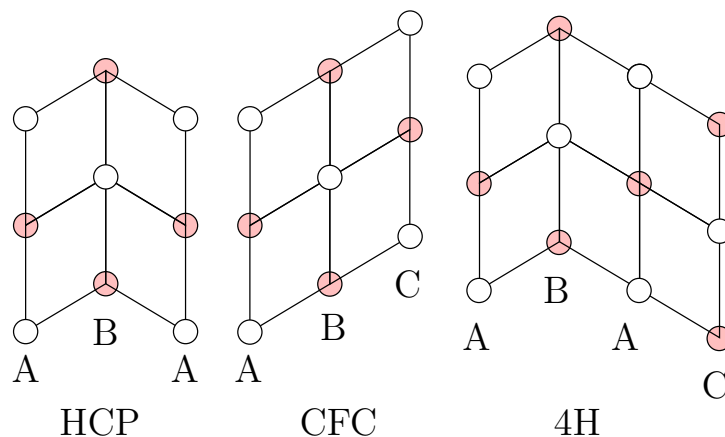


FIG. 3.5: Phases hexagonales construites à partir d'un cisaillement inhomogène des plans (200) de la maille quadratique à faces centrées. Les atomes foncés sont situés à $1/2$ unité de maille selon l'axe z .

Ainsi, pour une déformation inférieure à 5.74% (domaine \mathcal{D}_1), le Ni garde sa structure quadratique centrée. Si nous déposons du Ni sur un substrat de direction de croissance [001] dont le paramètre de maille est inférieur à 5.74%, le Ni gardera une structure quadratique centrée. Au bout d'une certaine épaisseur, il est évident que des dislocations ou d'autres défauts apparaîtront pour diminuer les contraintes exercées sur le film de Ni déposé, mais ces défauts ne correspondent pas à une déformation spontanée de la maille.

Pour une déformation comprise entre 5.74% et 10.65% (domaine \mathcal{D}_2), le Ni quadratique centré n'est plus stable. Il devient instable selon la déformation \mathcal{L}_4 . En fait, nous avons le même phénomène que celui de la chaîne linéaire (voir annexe B), mais à deux dimensions. Dans le cas de la chaîne linéaire, lorsque le réseau devient instable, le système préfère augmenter sa maille en certains endroits pour retrouver une maille plus petite dans de grands domaines : la structure n'est plus cohérente avec la déformation moyenne imposée.

Pour notre cas à deux dimensions, le système préfère, de la même façon, créer des défauts bidimensionnels, où le Ni est étiré. Apparaissent alors des domaines où le Ni est quadratique centré avec une maille moins déformée. Sur un substrat imposant une déformation comprise entre 5.74% et 10.65%, un film de Ni n'aura pas une structure cohérente : un réseau de dislocation d'interface rattrape le désaccord paramétrique de maille.

De la même façon, pour une déformation comprise entre 10.65% et 14.09% (domaine \mathcal{D}_3), le Ni préfère adopter une structure incohérente avec en plus un cisaillement de la maille.

Par contre, pour une déformation supérieure à 14.09% (domaine \mathcal{D}_4), le Ni reste cohérent avec la déformation moyenne imposée par le substrat et subit un cisaillement inhomogène de sa maille conduisant à une structure hexagonale (voir figure 3.4). conduisant à une structure hexagonale (voir figure 3.4). Le domaine \mathcal{D}_4 est dans le «puits d'attraction» de la structure cfc[011], comme le domaine \mathcal{D}_1 est dans le «puits d'attraction» de la structure cfc[001]. En effet, pour 15.8% de déformation dans une direction et 21.6% dans l'autre, le Ni a une structure cfc[011] non déformée.

Nous désignons par puits d'attraction d'une structure A, les points dans l'espace des positions où les dérivées secondes de l'énergie en fonction des déformations sont positives : c'est le domaine de stabilité de la structure A.

Sur le substrat d'Au(001), le Ni est déformé de 15.6% et sur le substrat d'Ag(001) de 15.77%. Ces déformations correspondent au domaine \mathcal{D}_4 . Les substrats d'Au(001) et d'Ag(001) imposent au Ni d'avoir une structure au nombre de plans denses paires par période comme l'hcp ou le 4H. Nous avons d'ailleurs vu, dans le chapitre 2, que l'interface Au(001)/Ni[011] a un coût énergétique élevée. Lorsque la transformation de structure se produit, les empilements hexagonaux sont donc privilégiés.

Nous finissons cette partie en donnant la courbe de la contrainte biaxiale s exercée sur le Ni et celle du paramètre de maille a_{\perp} perpendiculaire au plan de la déformation biaxiale, en fonction de la déformation imposée (figure 3.6). en fonction de la déformation imposée (figure 3.6).

On peut voir que pour la déformation imposée par l'Au, la valeur de s est presque nulle. a_{\perp} diminue lorsque la déformation croît. Aux deux valeurs de la déformation où s est nulle, nous avons deux structures instables dont les contraintes sont nulles : un critère de stabilité est négatif.

Pour résumer, nous avons montré que le Ni épitaxié sur un substrat cfc (001) est cohérent pour une déformation inférieure à 5.74% et pour une déformation supérieure à 14.09%. Il adopte alors, respectivement, une structure quadratique centrée, ou une structure hexagonale. Entre ces deux valeurs, le Ni épitaxié a une structure incohérente avec le substrat.

Dans la partie suivante, nous étudions les contraintes exercées par le substrat d'Au sur

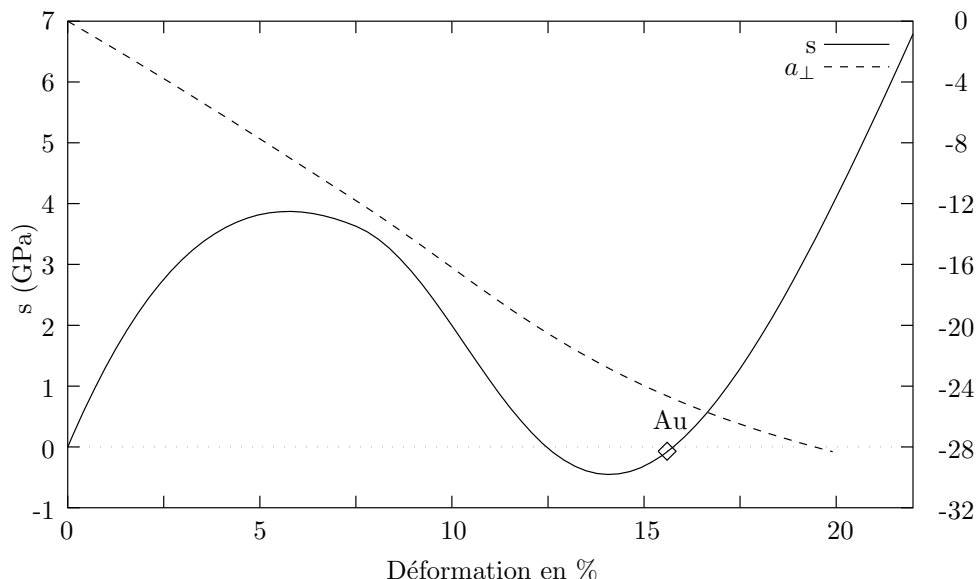


FIG. 3.6: Valeurs de la contrainte biaxiale s en GPa et du paramètre de maille a_{\perp} perpendiculaire en fonction de la déformation quadratique du Ni.

le film de Ni. Nous montrons notamment que la contrainte n'est pas uniquement biaxiale.

3.3 Contraintes au niveau des interfaces Au/Ni

Nous avons vu que les contraintes se définissaient et se calculaient aisément sur une boîte périodique. Les contraintes globales sont les dérivées premières de l'énergie en fonction des déformations homogènes du système. Chaque partie du système se déforme de la même façon. Par contre, leur définition est beaucoup plus délicate pour une partie du système, par exemple, une monocouche ou même un atome.

Au début des années 1970, Z. S. BASINSKI et al. [82, 83] essaient de définir un tenseur de contraintes au niveau atomique pour étudier les cœurs de dislocations avec des potentiels de paire. V. VITEK et T. EGAMI [84, 85, 86] donnent une définition du tenseur de contraintes qui permet de le calculer à partir de potentiels à N corps à une température quelconque. Ils l'utilisent pour l'étude des amorphes et des liquides pour essayer de trouver une relation entre la structure locale autour d'un atome et ses contraintes. La définition qu'ils utilisent n'est pas exacte. Par exemple, elle ne trouve pas la contrainte perpendiculaire à une surface σ_{zz} nulle. Une définition rigoureuse permettant de les calculer **pour tout volume** d'un solide étudié est fournie par la théorie continue de l'élasticité dans un article de J. F. LUTSKO [87]. En outre, elle a l'avantage d'être assez intuitive. Cependant, à notre connaissance, cette théorie n'a jamais été utilisée.

En partant de l'expression 3.17, nous donnons une définition des contraintes qui s'exercent sur un volume quelconque, ce qui nous permet de définir les contraintes au niveau atomique. Ensuite, nous calculons les contraintes internes des multicouches Au/Ni. Nous verrons leur évolution en fonction de l'épaisseur du film de Ni.

3.3.1 Définitions

Nous avons vu que, pour le système entier, la variation d'énergie du système et la contrainte exercée lors d'une déformation η_I s'écrivent (expressions 3.17 et 3.18) : s'écrivent (expressions 3.17 et 3.18) : s'écrivent (expressions 3.17 et 3.18) :

$$\begin{aligned}\sigma_I &= -\frac{1}{V} \sum_{\text{paire}\{i,j\}} F_{\alpha}^{ij} r_{\beta}^{ij} \\ \Delta E &= - \sum_{\text{paire}\{i,j\}} F_{\alpha}^{ij} r_{\beta}^{ij} \eta_{\alpha\beta}\end{aligned}$$

Lorsque nous appliquons une déformation η_I , la distance r^{ij} varie de $r_{\beta}^{ij} \eta_I$ dans la direction x_{α} . La force \vec{F}^{ij} s'oppose alors à ce mouvement et fournit le travail $F_{\alpha}^{ij} r_{\beta}^{ij} \eta_I$.

Une contrainte ne se définit qu'en fonction d'une variation d'énergie induite par une déformation, et cette déformation s'applique seulement à un volume. Nous ne pouvons donc définir une contrainte que sur un volume donné. Cela signifie que si nous voulons définir la contrainte qui s'exerce sur une partie du système (monocouche ou atome par exemple), nous devons d'abord dire quel est le volume de cette partie.

ceci étant fait, la définition de la contrainte sur un volume quelconque est simple. Soit V un volume donné inclus dans le système. (voir figure 3.7). (voir figure 3.7).

Lorsque V est déformé selon η_I , les morceaux p^{ij} des distances r^{ij} comprises dans le volume varient de $p^{ij} r_{\beta}^{ij} \eta_I$ dans la direction x_{α} . La force \vec{F}^{ij} va alors s'opposer à ce mouvement et va fournir le travail $F_{\alpha}^{ij} p^{ij} r_{\beta}^{ij} \eta_I$.

Alors la contrainte qui s'exerce sur le volume s'écrit :

$$\sigma_I(V) = -\frac{1}{V} \sum_{\text{paire}\{i,j\}} F_{\alpha}^{ij} p^{ij} r_{\beta}^{ij}$$

où p^{ij} est la fraction de la liaison $\{i, j\}$ comprise dans le volume V .

Nous voyons sur la figure 3.7 les différents types Nous voyons sur la figure 3.7 les différents types de liaisons qui contribuent à la contrainte. Il y a trois sortes de liaisons intersectant un volume convexe :

1. les liaisons complètement incluses dans le volume entre deux atomes eux-mêmes compris dans ce volume ;
2. les liaisons entre un atome du volume et un autre à l'extérieur ;
3. les liaisons où les deux atomes sont à l'extérieur.

Pour définir les contraintes qui s'exercent sur un atome, nous devons définir le volume d'un atome. Nous choisissons naturellement de prendre la cellule de WIGNER-SEITZ qui est définie par les plans médiateurs entre cet atome et ses voisins.

L'intersection des liaisons avec ce volume nous permet d'avoir une expression exacte du tenseur de contraintes **pour ce volume** et donc pour l'atome.

Pour résumer, nous devons, pour calculer les contraintes internes au niveau atomique :

- définir le volume atomique de chaque atome en calculant les plans médiateurs avec ses voisins ;
- calculer l'intersection du volume atomique avec toutes les liaisons du système ;

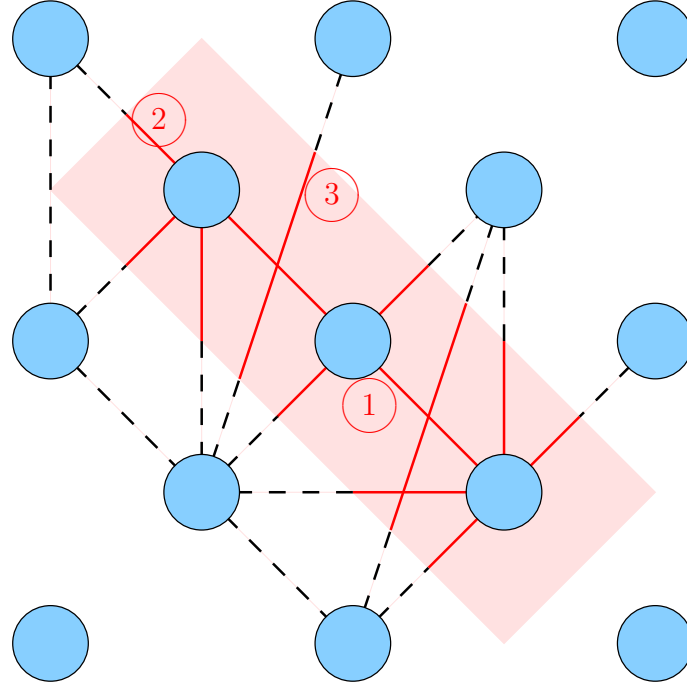


FIG. 3.7: Schéma des différents types de liaisons intersectées par un volume donné (en grisé).

- calculer les forces entre atomes pour arriver finalement à définir par atome un tenseur $\overline{\overline{\sigma}}_i$ de contraintes au niveau atomique.

Avec cet algorithme, nous allons calculer les contraintes interfaciales pour les multicouches Au/Ni.

3.3.2 Interfaces Au/Ni

En définissant notre critère de stabilité dans la section 3.2.3, nous avons supposé que le film de Ni pris en sandwich entre deux tampons d'Au n'est soumis qu'à une contrainte biaxiale, c.-à-d. que nous n'avons pas considéré l'influence des interfaces :

- $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = s$;
- $\sigma_{zz} = 0$;
- les contraintes de cisaillement σ_{xy} , σ_{xz} et σ_{yz} sont nulles.

Calculons maintenant le tenseur des contraintes par monocouche pour chaque multicouche Au(001)/nNi/Au(001) en fonction de l'épaisseur du film de Ni. Pour toutes ces multicouches, les contraintes de cisaillement σ_{xy} , σ_{xz} et σ_{yz} sont effectivement nulles sur chaque monocouche. Par contre, les trois autres contraintes σ_{xx} , σ_{yy} et σ_{zz} ont des valeurs non nulles et varient fortement près des interfaces d'Au/Ni, bien que les valeurs moyennes correspondent à $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = s$ et $\sigma_{zz} = 0$.

Profils des contraintes

Nous donnons, sur la figure 3.8, le profil de distribution de la contrainte σ_{zz} pour les multicouches composées de 2, 4, 6, 8, 10, 12 et 16 monocouches de Ni.

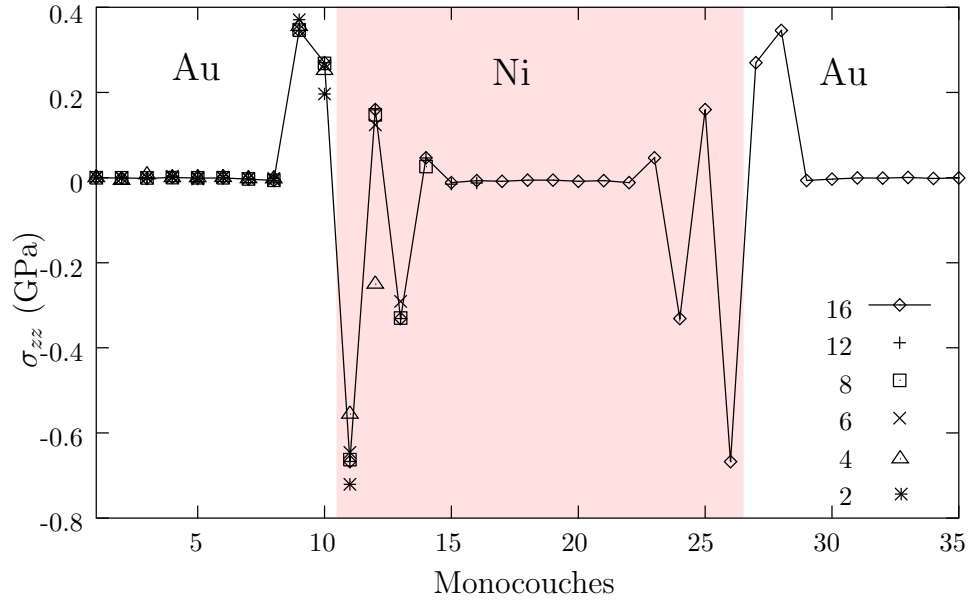


FIG. 3.8: Courbes des contraintes locales σ_{zz} pour les multicouches Au/Ni composées de 2, 4, 6, 8, 10, 12 et 16 monocouches de Ni calculées pour chaque monocouche. Une seule interface est présentée sauf pour la multicouche contenant 16 monocouches de Ni.

Nous rappelons que, lorsqu'une contrainte est positive, la partie considérée est sous tension, et qu'au contraire, lorsque la contrainte est négative, la partie est sous compression.

Un résultat important émerge de ces calculs : le profil de distribution des contraintes par monocouches varie peu en fonction de l'épaisseur du film de Ni. Cette caractéristique est générale, quelque soit la contrainte étudiée.

Les contraintes interfaciales s'étendent sur deux monocouches à l'intérieur de l'Au et sur deux monocouches de Ni. Les oscillations sont dues au fait que la somme des contraintes σ_{zz} sur les monocouches pour une interface est nulle. Ainsi, les plans d'atomes d'Au sont dilatés selon la direction perpendiculaire aux interfaces tandis que le premier plan de Ni est comprimé.

Nous représentons, sur les figures 3.9 Nous représentons, sur les figures 3.9 et 3.10, les contraintes σ_{xx} et et 3.10, les contraintes σ_{xx} et σ_{yy} pour les multicouches composées de 2, 4, 6, 8, 10, 12 et 16 monocouches de Ni.

De façon spectaculaire, ces deux contraintes σ_{xx} et σ_{yy} sont identiques jusqu'à une épaisseur de Ni inférieure à cinq monocouches, lorsque le Ni est quadratique centré. Puis, lorsque la structure hexagonale apparaît, la déformation selon l'axe y devient de 0.2% : la contrainte σ_{yy} est presque nulle. Selon l'axe x, les plans denses sont comprimés de 6%, la contrainte σ_{xx} est alors importante et atteint un maximum pour 16 monocouches. Pour diminuer cette contrainte σ_{xx} en volume, des défauts, par exemple des macles, doivent apparaître pour diminuer les contraintes dans le film de Ni.

À partir de 10 monocouches, les contraintes dans le film de Ni atteignent une valeur limite ; les courbes ont un plateau. Cette valeur est nulle pour σ_{zz} et vaut de l'ordre de -1 GPa pour σ_{yy} . Par contre, la valeur limite pour σ_{xx} est très importante, de l'ordre de -8 GPa.

Les matériaux sont plus difficilement compressibles qu'extensibles. Une petite compression provoque des valeurs de contraintes plus importantes qu'une dilatation. Ainsi, pour 0.2%

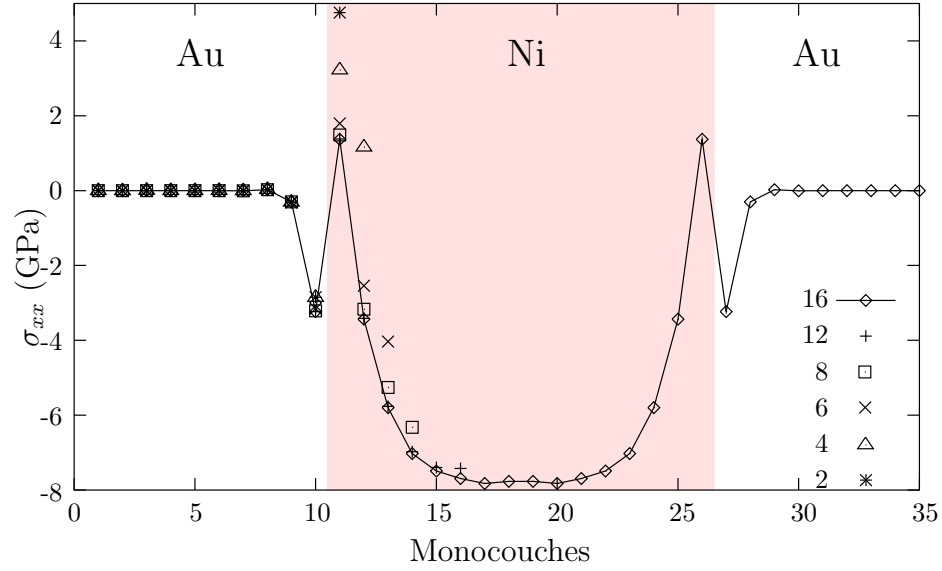


FIG. 3.9: Courbes des contraintes locales σ_{xx} pour les multicouches Au/Ni composées de 2, 4, 6, 8, 10, 12 et 16 monocouches de Ni, calculées pour chaque monocouche. Une seule interface est présentée sauf pour la multicouche contenant 16 monocouches de Ni.

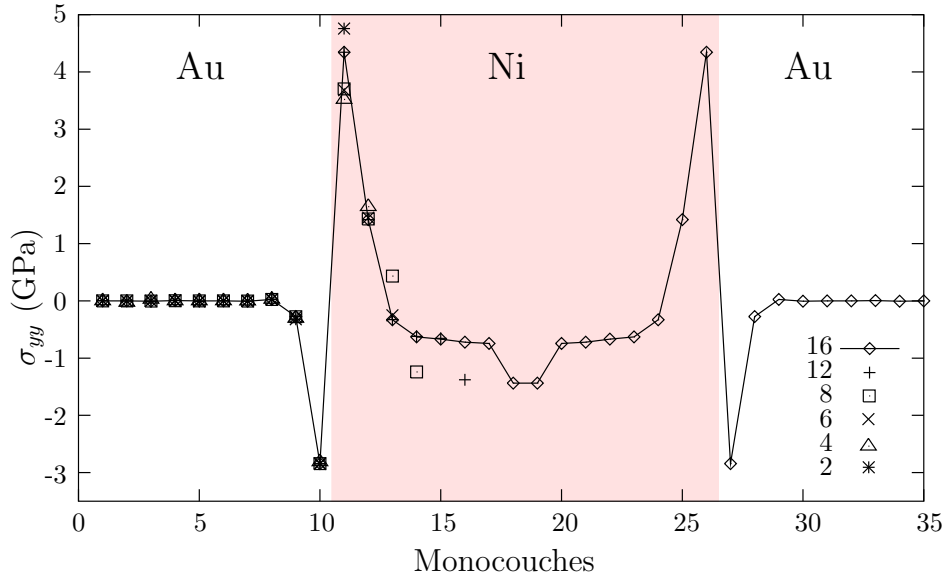


FIG. 3.10: Courbes des contraintes locales σ_{yy} pour les multicouches Au/Ni composées de 2, 4, 6, 8, 10, 12 et 16 monocouches de Ni, calculées pour chaque monocouche. Une seule interface est présentée sauf pour la multicouche contenant 16 monocouches de Ni.

n	σ_{xx}	σ_{yy}
1	0.74	0.74
2	0.54	0.54
3	0.59	0.59
4	0.31	0.52
5	-0.83	0.44
6	-1.64	0.36
8	-2.79	0.20
10	-3.57	0.06
12	-4.14	-0.04

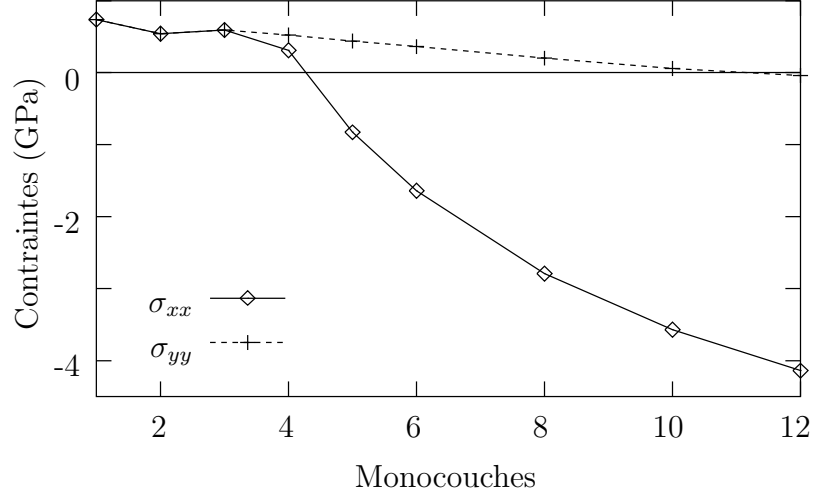


FIG. 3.11: Contraintes moyennes σ_{xx} et σ_{yy} de la couche Au/Ni en fonction de l'épaisseur du Ni.

de compression, nous avons déjà -1 GPa et, pour -6% de déformation le long de l'axe x, nous avons -8 GPa, alors que pour 15.6% de dilatation qu'exerce l'Au sur une monocouche de Ni (voir la figure 3.12), la contrainte vaut 7.42 GPa. Ni (voir la figure 3.12), la contrainte vaut 7.42 GPa.

Les contraintes de la couche Au/Ni sont les contraintes σ_{xx} et σ_{yy} calculées sur le volume contenant la couche de Ni et les interfaces c.-à-d. les quatre plans d'Au où les contraintes sont non nulles. Nous donnons dans la figure 3.11, les moyennes de Nous donnons dans la figure 3.11, les moyennes de ces deux contraintes en fonction du nombre de monocouches de Ni. Nous avons aussi tracé la variation des contrainte σ_{xx} et σ_{yy} en fonction de l'épaisseur de Ni.

Nous pouvons voir que vers 4 monocouches, les deux contraintes ne sont plus identiques. À 5 monocouches de Ni, le cisaillement commence à apparaître. Les plans denses sont comprimés de -6% selon la direction x. La contrainte σ_{xx} devient négative. Au contraire, σ_{yy} tend vers zéro. Pour une épaisseur inférieure à cinq monocouches, le film de Ni est en dilatation, alors que pour une épaisseur supérieure, il est en compression. Ensuite, pour des épaisseurs de plus d'une dizaine de monocouches, la contrainte σ_{xx} devient très fortement négative.

Contraintes appliquées sur le film de Ni

Pour essayer de comprendre pourquoi la transition s'opère à cinq monocouches, nous donnons sur la figure 3.12, les contraintes nous donnons sur la figure 3.12, les contraintes moyennes σ_{xx} , σ_{yy} et σ_{zz} qui s'exercent sur le film de Ni.

Nous sommes les contraintes calculées pour chaque monocouche de Ni et nous en extrayons la moyenne.

Plus l'épaisseur du film de Ni augmente, plus il a de degrés de liberté pour relâcher les contraintes que le substrat d'Au lui impose. Ainsi, σ_{yy} et σ_{zz} tendent vers 0. σ_{xx} change de signe pour cinq monocouches, où a lieu la transformation de structure. Selon cette direction, le Ni, dilaté pour une épaisseur inférieure à cinq monocouches, devient comprimé pour une épaisseur supérieure. La valeur de σ_{xx} devient de plus en plus négative.

Or, nous ne pouvons appliquer nos critères de la première partie de ce chapitre pour des

n	σ_{xx}	σ_{yy}	σ_{zz}
1	7.42	7.42	-0.09
2	4.76	4.76	-0.72
3	3.46	3.46	-0.54
4	2.19	2.58	-0.40
5	-0.15	2.03	-0.32
6	-1.59	1.63	-0.27
8	-3.32	1.08	-0.20
10	-4.30	0.71	-0.16
12	-4.93	0.46	-0.14
14	-5.38	0.28	-0.12
16	-5.71	0.15	-0.10

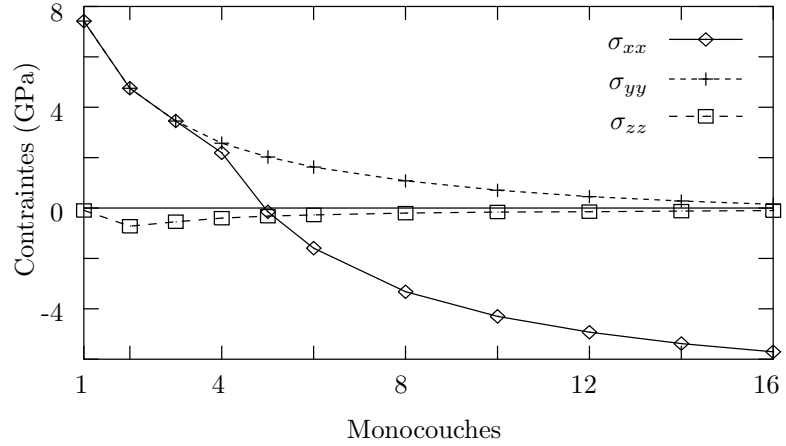


FIG. 3.12: Contraintes σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} en GPa appliquées sur le film de Ni des multicouches Au/Ni en fonction de l'épaisseur du Ni. Courbe de σ_{xx} en GPa.

films de Ni composés de peu de monocouches. En effet, nous avons vu que la distribution des contraintes dans le film de Ni est d'une nature plus complexe que celle imposée par une déformation biaxiale.

Toutefois, ces contraintes sont une **indication de l'état de déformation du film**. Lorsque les contraintes ont une valeur forte, le film de Ni est «bloqué» : il n'a pas assez de degrés de liberté pour relâcher ces contraintes. Au contraire, lorsque les valeurs des contraintes sont faibles, le film de Ni a trouvé un moyen pour relâcher la déformation que lui imposait le substrat d'Au.

Ainsi, nous pouvons voir que jusqu'à une épaisseur de quatre monocouches, les contraintes internes σ_{xx} et σ_{yy} du film de Ni sont élevées : le film de Ni est figé dans son état quadratique centré.

En outre, nous avons vu que les contraintes d'interfaces s'étendent sur deux monocouches à l'intérieur du film d'Au, et sur deux autres monocouches à l'intérieur du film de Ni (voir les figure 3.8, 3.10 (voir les figure 3.8, 3.10 (voir les figure 3.8, 3.10 et 3.8)). De plus, elles ne varient pas en fonction de l'épaisseur du film de Ni. Près des interfaces, les deux monocouches de Ni sont «bloquées» par la déformation imposée par le substrat d'Au. Elles ne peuvent jamais se relâcher.

La transformation de structure se fait donc, lorsqu'une monocouche de Ni ne subit plus les contraintes interfaciales, c.-à-d. pour une épaisseur de 5 monocouches. Sur la figure 3.12, nous voyons d'ailleurs Sur la figure 3.12, nous voyons d'ailleurs que pour cette épaisseur, les contraintes moyennes σ_{xx} et σ_{yy} ont beaucoup diminué, en particulier σ_{xx} .

En conclusion, l'étendue des contraintes d'interface sur deux monocouches est à l'origine de la transformation de structure du Ni pour une épaisseur de 5 monocouches. Le substrat d'Au fige deux monocouches de Ni dans l'état quadratique à chaque interface.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit des critères de stabilité permettant de prédire les structures stables du Ni sur un substrat cfc de direction [001]. Ces critères permettent de

définir les domaines de croissance cohérente d'une structure sur une autre. Nous avons montré ainsi que, pour une épitaxie sur l'Au, la structure pseudomorphe quadratique entraînant un cisaillement de la maille parallèlement aux interfaces est instable. Ce cisaillement conduit à une structure hexagonale.

De plus, nous avons donné le profil des contraintes dans les multicouches Au/Ni. Ces contraintes apportent une information complète sur l'état de déformation dans lequel se trouvent les monocouches. Ils nous indiquent notamment quand le film de Ni arrive à relâcher la déformation que le substrat d'Au lui impose, c.-à-d. à 5 monocouches d'épaisseur. Deux monocouches de Ni sont figées aux interfaces.

Dans le prochain chapitre, nous allons comparer les résultats fournis par notre potentiel pour quelques structures Au/Ni avec des calculs ab-initio (méthode LMTO). Ces méthodes ont l'avantage de tenir compte de la structure électronique des éléments.

4

Structures électroniques dans le système Au/Ni

Mais là où les uns voyaient l'abstraction, d'autres voyaient la vérité.

Albert CAMUS (La peste)

4.1 Introduction et explication

Dans ce chapitre, nous utilisons une méthode ab-initio (LMTO, *Linear Muffin Tin Orbitals* — orbitales «muffin-tin» linéarisées) pour calculer différentes grandeurs énergétiques telles que les énergies de fautes d'empilement, de surface et de formation de composés ordonnées d'AuNi à 50 % de composition, qui interviennent de façon prépondérante lors de l'étude de la structure des multicouches. Méthode précise car tenant compte de la structure électronique, la méthode LMTO nous permet, lorsque les données expérimentales n'existent pas, de tester notre potentiel sur des effets très fins. Quoique le potentiel semi-empirique sous-estime souvent les énergies de ces défauts ou structures, nous verrons toutefois qu'il respecte les tendances générales. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Alain PASTUREL en utilisant les codes de LMTO-ASA (LMTO — *Atomic Sphere Approximation*, approximation des sphères atomiques) et de FP-LMTO (*Full Potential* — potentiel non-biaisé) développés par M. METHFESSEL [88].

Nous commençons d'abord par rappeler brièvement le principe des méthodes utilisées (LMTO-ASA et FP-LMTO) dérivant de la méthode des orbitales «Muffin-Tin» linéarisées, en nous inspirant du mémoire de D.E.A. d'Olivier LE BACQ [89] et des livres de SKRIVER [11] et de KATSNELSON et al. [90]. Ces méthodes s'appuient sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La théorie de la fonctionnelle de la densité est à l'origine de presque toutes les méthodes de calculs ab-initio (voir comme article de revue [91]), notamment de la méthode des pseudopotentiels qui utilisent une base d'orbitales d'ondes planes et des méthodes LMTO.

Puis, nous donnons les énergies des fautes d'empilement de l'Au, du Ni massif, et du Ni déformé biaxialement. Ensuite, nous étudions la structure d'une monocouche de Ni en surface, recouverte ou non par une monocouche d'Au. Pour cela, nous donnons les différentes

énergies de surface non reconstruite du Ni, de l'Au, de l'Au(001)/Ni et de l'Au(001)/Ni/Au en les comparant à celles calculées par notre potentiel. Nous montrons qu'effectivement, l'énergie de surface est un facteur prépondérant dans l'étude structurale de ces multicouches. Finalement, nous donnons les énergies de formation de différents composés ordonnés d'AuNi à 50 % de composition.

4.1.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique considère que l'énergie totale du système ne dépend que de la densité électronique $n(\vec{r})$. Les principes de base peuvent s'exprimer d'après HOHENBERG et KOHN [92, 93] comme suit :

1. L'état fondamental E d'un système d'électrons en interaction placés dans un potentiel extérieur $V_c(r)$ est une fonctionnelle unique de la densité n :

$$E[n] = \int n(\vec{r}) V_c(\vec{r}) d\vec{r} + F[n] \quad (4.1)$$

où $F[n]$ est une fonctionnelle de $n(\vec{r})$ indépendante de $V_c(\vec{r})$.

2. Pour tout système multiélectronique, le minimum de la fonctionnelle énergie totale $E[n]$ correspond à la densité n_0 de l'état fondamental :

$$\min(E[n]) = E[n_0] \quad (4.2)$$

Notre problème est donc de déterminer $F[n]$. L'approximation employée de nos jours consiste à écrire l'équation suivante :

$$F[n] = E_H[n] + E_K[n] + E_{XC}[n] \quad (4.3)$$

où :

$E_K[n]$ représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons non-interactifs ayant une densité $n(\vec{r})$.

$E_H[n]$ est l'énergie de HARTREE (répulsions coulombiennes entre les électrons), qui néglige les effets de corrélation et d'échange.

$E_{XC}[n]$ est la partie de $F[n]$ non comprise dans $E_H[n]$ et $E_K[n]$: c'est l'énergie d'échange et de corrélation.

Pour l'état fondamental, $E[n]$ doit être stationnaire par rapport aux variations de $n(\vec{r})$: la variation $\delta E[n]$ doit donc s'annuler au premier ordre en $\delta n(\vec{r})$ quand le nombre d'électrons N reste fixe.

$$\delta E - \mu \delta N = 0 \quad (4.4)$$

μ est le multiplicateur de LAGRANGE correspondant au potentiel chimique des électrons.

En différentiant l'équation 4.3 et en l'injectant En différentiant l'équation 4.3 et en l'injectant dans 4.4, on obtient : dans 4.4, on obtient :

$$\delta E_K[n] + \delta E_{XC}[n] + \int \delta n(\vec{r}) \left[V_c(\vec{r}) + \frac{1}{2\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\vec{r}')}{r - r'} d\vec{r}' - \mu \right] d\vec{r} = 0 \quad (4.5)$$

On définit alors le potentiel d'échange et de corrélation $V_{XC}(\vec{r})$ tel que :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (4.6)$$

Si bien que l'équation 4.5 s'écrit finalement : Si bien que l'équation 4.5 s'écrit finalement :

$$\delta E_K[n] + \int \delta n(\vec{r}) [V_{eff}(\vec{r}) - \mu] d\vec{r} = 0 \quad (4.7)$$

avec un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{XC}(\vec{r}) + V_c(\vec{r}) + \frac{1}{2\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\vec{r}')}{r - r'} d\vec{r}' \quad (4.8)$$

La portée du couple d'équations 4.7 et 4.8 est remarquable : c'est exactement la condition pour obtenir l'état fondamental d'un système d'électrons non-interactifs placés dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$.

Comme le problème de N électrons en interaction peut se ramener à celui d'électrons indépendants à condition de les placer dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$, la recherche des états et des énergies propres du système va pouvoir se faire à l'aide d'une équation de SCHRÖDINGER à une particule, qui s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_j(\vec{r}) = E_j \Psi_j(\vec{r}) \quad (4.9)$$

C'est l'équation de KOHN-SHAM.

La densité électronique est alors exprimée par :

$$n(\vec{r}) = \sum_j^{occ} |\Psi_j(\vec{r})|^2 \quad (4.10)$$

et l'énergie cinétique prend la forme :

$$E_K[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \int \Psi_j^*(\vec{r}) \nabla^2 \Psi_j(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.11)$$

Le fait que le problème soit reformulé en termes d'électrons indépendants ne veut pas dire que les corrélations soient ignorées. D'un point de vue fondamental, les fonctions $\Psi_j(\vec{r})$ sont uniquement un outil pour calculer l'énergie totale et la densité électronique. Ces fonctions n'ont pas de signification physique directe.

De plus, il est à noter que le potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$ dépend de $n(\vec{r})$. Mais $n(\vec{r})$ dépend des fonctions propres (4.10) Mais $n(\vec{r})$ dépend des fonctions propres (4.10) qui sont elles-mêmes déterminées par l'équation de KOHN-SHAM qui contient $V_{eff}(\vec{r})$. Les fonctions $\Psi_j(\vec{r})$ de l'équation de KOHN-SHAM doivent donc être obtenues de manière auto-cohérente à l'aide des équations 4.7, 4.8, 4.9, 4.7, 4.8, 4.9, 4.7, 4.8, 4.9, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 et 4.11. 4.10 et 4.11. 4.10 et 4.11. 4.10 et 4.11.

L'énergie de cohésion E_{coh} du matériau peut être alors déduite en écrivant que :

$$E_{coh} = E[n] - \sum_j \epsilon_j^{isolé} \quad (4.12)$$

où $\epsilon_j^{isolé}$ désigne les valeurs propres de l'énergie des atomes isolés.

Il nous reste maintenant à définir le potentiel de corrélation et d'échange $V_{XC}[n]$.

4.1.2 L'approximation LDA (local density approximation)

L'approximation LDA (*Local Density Approximation*) consiste à subdiviser le gaz réel inhomogène d'électrons, en petites boîtes placées en \vec{r} contenant chacune un gaz homogène d'électrons interactifs de densité $n(\vec{r})$ (maintenu constant dans chaque boîte). $E_{XC}[n]$ s'écrit donc alors :

$$E_{XC}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{XC}[n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (4.13)$$

où ϵ_{XC} est la densité d'énergie d'échanges corrélations dans les conditions données ci-dessus.

En différentiant la relation 4.13, nous définissons le En différentiant la relation 4.13, nous définissons le potentiel d'échange et de corrélation $V_{XC}[n]$ dans l'approximation LDA :

$$\begin{aligned} \delta E_{XC}[n] &= \delta \left[\int n(\vec{r}) \epsilon_{XC}[n(\vec{r})] d\vec{r} \right] \\ &= \int \delta n(\vec{r}) \frac{d[n(\vec{r}) \epsilon_{XC}[n(\vec{r})]]}{dn} d\vec{r} \end{aligned}$$

d'où :

$$V_{XC}[n] = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\vec{r})} = \left. \frac{d[n \epsilon_{XC}(n)]}{dn} \right|_{n = n(\vec{r})} \quad (4.14)$$

Le problème est donc ramené à la détermination de la densité d'énergie d'échange et de corrélation $\epsilon_{XC}(n)$ d'un gaz homogène d'électrons interactifs de densité n dont nous possédons des modèles très précis. Plusieurs approximations ont été développées :

1. Pour les métaux non-magnétiques, celle de HEDIN et LUNDQVIST [94] donne en général de bons résultats. Dans cette approximation, $V_{XC}[n]$ varie en $n^{1/3}$ multiplié par une fonction $f(n)$. Cette fonction $f(n)$ est construite sans paramètre ajustable, en considérant un gaz d'électrons en interaction de densité n .
2. L'approximation de VON BARTH et HEDIN [95] est une extension au cas magnétique de celle de HEDIN et LUNDQVIST. Elle définit un potentiel d'échange et de corrélation pour chaque spin σ .

C'est à partir de ces potentiels d'échange et de corrélation, déterminés pour chaque spin σ , qu'on définit les densités d'états partielles $N_\sigma(\vec{r})$ et les densités d'électrons partielles $n_\sigma(\vec{r})$. Ces deux densités sont ensuite introduites dans l'expression de l'énergie totale, précédemment définie dans le formalisme de la méthode de la fonctionnelle de la densité.

Cette méthode nécessite une résolution auto-consistante de l'équation 4.9 de KOHN-SHAM de l'équation 4.9 de KOHN-SHAM à une particule. Le paragraphe suivant introduit quelques notions sur le calcul de la densité $n(\vec{r})$ par la méthode LMTO-ASA [11] principalement.

4.1.3 Approximations LMTO-ASA et FP-LMTO

Nous devons résoudre l'équation 4.9 de Nous devons résoudre l'équation 4.9 de KOHN-SHAM à un électron dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$ caractéristique du système d'atomes, puis construire la densité électronique $n(\vec{r})$ donnée par la relation 4.10. donnée par la relation 4.10.

Lors de la résolution auto-consistante de cette équation 4.9, équation 4.9, $n(\vec{r})$ est utilisée pour écrire le potentiel $V_{eff}(\vec{r})$ dans la prochaine itération, en résolvant l'équation de POISSON pour la contribution d'HARTREE, et en utilisant la méthode de la fonctionnelle de la densité pour la contribution d'échange et de corrélation.

Une fois que l'auto-consistance a été atteinte sur les paramètres définissant le potentiel, nous sommes en mesure de calculer l'énergie totale du système. L'équation 4.9 de KOHN-SHAM peut être résolue en cherchant une solution sous la forme d'une combinaison linéaire de fonctions d'onde $\Theta_G(\vec{r})$:

$$\Psi_j(\vec{r}) = \sum_G u_{Gj} \Theta_G(\vec{r}) \quad (4.15)$$

Cette fonction est ensuite introduite dans l'équation 4.9 de KOHN-SHAM, qui conduit à l'équation 4.9 de KOHN-SHAM, qui conduit au déterminant séculaire, dont les solutions sont les états propres de l'énergie du système d'électrons.

L'approximation LMTO (*Linear Muffin Tin Orbital*) consiste alors à modéliser le cristal en supposant que le potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$:

- est à symétrie sphérique à l'intérieur de sphères de rayon S centrées sur les sites atomiques du réseau appelées sphères muffin-tin.
- a une valeur $V_i(\vec{r})$ constante dans la zone interstitielle (approximation ASA, *Atomic Sphere Approximation*), ou bien est interpolé numériquement dans la zone interstitielle (approximation FP, *Full Potential*).

Dans le cas de l'approximation ASA, les sphères muffin-tin peuvent se recouvrir en les identifiant aux sphères atomiques de WIGNER-SEITZ qui remplissent tout l'espace, tandis que dans le cas de l'approximation FP, les sphères muffin-tin sont, au plus, tangentes entre elles.

L'approximation ASA donne de bons résultats lorsque les structures considérées sont compactes. Nous avons utilisé cette approximation pour le calcul des fautes d'empilement dans l'Au et le Ni. Par contre, pour des structures ouvertes, ou pour des surfaces, l'approximation FP se révèle meilleure.

Les sphères muffin-tin ne sont pas toujours sur des sites atomiques. Ainsi, dans le cas des surfaces, nous avons utilisé des sphères muffin-tin supplémentaires au-dessus du dernier plan atomique. Ces sphères permettent une certaine extension des fonctions d'onde des électrons au dessus de la surface.

Fonctions d'onde

Notre cristal est donc divisé en deux parties : à l'extérieur des sphères muffin-tin où le potentiel est constant et à l'intérieur de ces sphères où le potentiel est de symétrie sphérique. Pour un atome centré en \vec{R} , nous cherchons donc les fonctions d'onde, solutions de l'équation 4.9 au point d'onde, solutions de l'équation 4.9 au point \vec{r} .

À l'extérieur des sphères de muffin-tin, les fonctions d'onde, solutions indépendantes de l'énergie, sont du type :

$$K_{RL}(\vec{r}_R) = \alpha \left(\frac{r_R}{s} \right)^{-L-1} Y_L(\vec{r}_R) \quad (4.16)$$

où $\vec{r}_R = \vec{r} - \vec{R}$. α est un coefficient de normalisation, s désigne le rayon de la sphère muffin-tin et $Y_L(\vec{r}_R)$ est l'orbitale sphérique à symétrie L .

4. STRUCTURES ÉLECTRONIQUES

Lorsqu'on se trouve à l'intérieur des sphères muffin-tin, l'équation de SCHRÖDINGER s'identifie à l'équation classique d'un électron soumis à un potentiel sphérique dont les solutions sont les ondes partielles :

$$\phi_{R,L}(E, \vec{r}_R) = \phi_{R,L}(E, r_R) Y_L(\vec{r}_R) \quad (4.17)$$

où $\phi_{R,L}(E, r_R)$ dépend du potentiel $V_{eff}(\vec{r})$.

Seul le comportement des électrons de valence est intéressant dans notre cas. Il est donc inutile de prendre en compte dans nos calculs, les états des électrons de cœur, si bien que les fonctions 4.17 sélectionnées posséderont uniquement la symétrie L des électrons de valence.

Une recherche directe des valeurs propres de l'équation 4.9 de KOHN-SHAM à l'aide des l'équation 4.9 de KOHN-SHAM à l'aide des fonctions $\phi_{R,L}(E, r_R)$ serait extrêmement compliquée, du fait que ces fonctions peuvent dépendre, d'une façon complexe, de l'énergie : la fonction d'onde à l'intérieur de la sphère muffin-tin se contracte quand l'énergie augmente. Cette dépendance en énergie est forte si l'onde partielle $\phi_{R,L}(E, r_R)$ a une résonance dans le domaine d'énergie considérée, et faible pour les autres composantes du moment angulaire.

L'idée des méthodes linéarisées est de reproduire au mieux ce comportement de la fonction d'onde à l'intérieur des sphères, tout en simplifiant la dépendance de ces fonctions vis à vis de l'énergie par linéarisation. La démarche consiste donc à exprimer 4.17 à l'aide d'une La démarche consiste donc à exprimer 4.17 à l'aide d'une combinaison linéaire de fonctions indépendantes en énergie.

Pour cela, on développe au premier ordre $\phi_{R,L}(E, \vec{r}_R)$ autour de E_ν :

$$\phi_{R,L}(E, \vec{r}) = \phi_l(\vec{r}) + (E - E_\nu) \dot{\phi}_{R,L}(\vec{r}) \quad (4.18)$$

La partie radiale de la fonction 4.17 de symétrie L, La partie radiale de la fonction 4.17 de symétrie L, centrée sur \vec{r}_R , peut alors être développée sur la base de fonctions indépendantes en énergies $\phi_{R,L}(r_R)$ et $\dot{\phi}_{R,L}(r_R)$.

Ensuite, en raccordant les solutions toutes indépendantes en énergie au rayon s de la sphère muffin-tin, il est possible de construire des orbitales, appelées orbitales muffin-tin, de symétrie L centrées sur une sphère repérée par le vecteur \vec{R} , continues et dérivables en tout point.

Puis, en utilisant les propriétés de symétrie du réseau cristallin, grâce au théorème de BLOCH, on construit une fonction d'onde électronique définie sur tout le cristal et indépendante en énergie. On montre d'ailleurs que ces fonctions d'onde s'expriment simplement à l'aide de quatre paramètres du potentiel : Δ , Γ , S et Q .

Ces fonctions sont ensuite introduites dans l'équation de KOHN-SHAM qui conduit aux valeurs propres E_j de l'hamiltonien LMTO et aux fonctions propres correspondantes.

L'indépendance en énergie donnée par la formule 4.18 n'est L'indépendance en énergie donnée par la formule 4.18 n'est valable que pour des énergies autour de E_ν . Souvent, il est nécessaire, notamment pour le FP-LMTO, de prendre deux fenêtres en énergie autour de $E_{\nu 1}$ et $E_{\nu 2}$ pour traiter de façon correcte la densité d'états électroniques.

Résolution du problème auto-consistant

Les fonctions propres de l'hamiltonien LMTO permettent d'exprimer la densité électronique moyenne, $n_R(\vec{r})$, centrée sur chaque sphère muffin-tin repérée par l'indice \vec{R} . Cette

densité électronique par spin $n_R(\vec{r})$ est généralement donnée par :

$$n_R(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \sum_L \int^{E_F} \phi_{R,L}(E, \vec{r})^2 N_{R,L}(E) dE \quad (4.19)$$

où $N_{R,L}(E)$ est la densité d'états d'énergie E , de symétrie L et centrée en \vec{R} . Elle s'écrit en fonction des coefficients $u_{R,L,j,m}$ des vecteurs propres d'énergie E_j centré en \vec{R} de l'hamiltonien LMTO :

$$N_{R,L}(E) = \sum_j \delta(E - E_j) \left[\sum_m |u_{R,L,j,m}|^2 \right] \quad (4.20)$$

m désigne les différents moments orbitaux de symétrie L , *i.e.* de nombre quantique principal l .

Les fonctions $\phi_{R,L}(E, \vec{r})$ sont bien sûr développées sur la base des fonctions indépendantes en énergie $\phi_{R,L}(\vec{r})$ et $\dot{\phi}_{R,L}(\vec{r})$ de telle sorte que l'équation 4.19 prend la forme : l'équation 4.19 prend la forme :

$$n_R(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \sum_L \left[n_{R,L} \phi_{R,L}(\vec{r})^2 + 2 m_{R,L}^{(1)} \phi_{R,L}(\vec{r}) \dot{\phi}_{R,L}(\vec{r}) + m_{R,L}^{(2)} \left\{ \dot{\phi}_{R,L}(\vec{r})^2 + \phi_{R,L}(\vec{r}) \ddot{\phi}_{R,L}(\vec{r}) \right\} \right] \quad (4.21)$$

pour laquelle nous avons défini :

$$\begin{aligned} n_{R,L} &= \int^{E_F} N_{R,L}(E) dE = \sum_j \sum_m |u_{R,L,j,m}|^2 & : \text{ nombres d'états projetés} \\ m_{R,L}^{(q)} &= \int^{E_F} (E - E_\nu)^q N_{R,L}(E) dE & : \text{ moments d'ordre } q \end{aligned}$$

Chacune de ces intégrales effectuée dans la première zone de BRILLOUIN est calculée par la méthode de type tétraèdre [96].

La connaissance des trois premiers moments (ordre 0, 1 et 2) suffit d'après la relation 4.21 pour exprimer d'après la relation 4.21 pour exprimer convenablement la densité électronique $n(\vec{r})$. C'est par une valeur très approximative de ces moments pour chaque orbitale L qu'on initialise la procédure auto-consistante. Par exemple, pour le nickel ($3d^8 4s^2 4p^0$), on partira des moments :

orbitale	$m^{(0)} = n$	$m^{(1)}$	$m^{(2)}$
d	8	0	0
s	2	0	0
p	0	0	0

Le moment d'ordre 0 est pris égal au nombre d'électrons de valence des orbitales correspondantes. Les moments d'ordre supérieur sont nuls.

Ces moments très grossiers fournissent les valeurs initiales approximatives des paramètres du potentiel qui sont ensuite utilisées pour un premier calcul LMTO. Cette première itération permet d'obtenir une estimation des valeurs propres de l'énergie et de nouveaux moments plus fins, qui serviront à leur tour, à exprimer une nouvelle densité électronique et des meilleurs paramètres du potentiel dans l'itération suivante.

La convergence sera atteinte lorsque la différence entre les paramètres du potentiel de deux itérations consécutives sera inférieure à une certaine précision (environ 10^{-4}).

Théorème des forces

Nous finissons notre explication des différentes méthodes utilisées par le théorème des forces [97]. Ce théorème tire avantage des propriétés stationnaires de l'état fondamental.

En effet, si nous considérons un système A dont la densité de charge de l'état fondamental est $\rho_A(\vec{r})$ et le potentiel $V_A(\vec{r})$, la variation de l'énergie correspondante $E_A[\rho_A(\vec{r})]$, due à une variation dans la densité électronique $\delta\rho(\vec{r})$, est du second ordre :

$$E_A[\rho_A(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r})] = E_A[\rho_A(\vec{r})] + O[\delta\rho(\vec{r})]^2 \quad (4.22)$$

Nous considérons maintenant un autre système B , qui est différent de A juste par la position des ions, et nous voulons évaluer l'énergie correspondante de ce système placé dans le potentiel $V_A(\vec{r})$. Nous calculons ainsi $E_B[\tilde{\rho}_B(\vec{r})]$ où $\tilde{\rho}_B(\vec{r})$ est la densité de charge du système B dans le potentiel $V_A(\vec{r})$, et non la densité électronique $\rho_B(\vec{r})$ du vrai état fondamental d'énergie $E_B[\rho_B(\vec{r})]$.

Le théorème des forces démontre alors que la variation d'énergie entre $E_B[\rho_B(\vec{r})]$ et $E_B[\tilde{\rho}_B(\vec{r})]$, est du second ordre en $\rho_B(\vec{r}) - \tilde{\rho}_B(\vec{r})$, et que la variation d'énergie entre le système A et B , s'écrit :

$$E_B - E_A = \Delta \left(\sum_i^{occup.} E_i \right) + (\text{variation de l'énergie électrostatique}) \quad (4.23)$$

Ce théorème est intéressant car il permet d'évaluer l'énergie du système B par rapport à l'énergie du système A , sans faire un calcul auto-consistant : une étape suffit. Nous nous en sommes servis notamment pour vérifier le calcul des différentes phases hexagonales.

4.2 Calcul des énergies des fautes d'empilement

Pour le calcul des énergies de fautes d'empilement, nous avons utilisé la méthode LMTO-ASA, en utilisant une cellule dont l'axe Z était orienté selon la direction (111).

Définition des différentes fautes d'empilement

En faisant varier le nombre et le type de plans denses, nous avons pu étudier les phases hexagonales et les différentes fautes d'empilement. Ces fautes peuvent être vues comme une interruption de la séquence régulière des plans atomiques (111) du cristal. Nous avons ainsi calculé l'énergie des phases cfc, hcp et 4H et les énergies de faute intrinsèque et de macle.

Nous donnons, sur la figure 4.1, la définition de ces différentes structures en fonction de l'empilement des plans denses, en prenant comme référence l'empilement cfc. Un plan ayant deux liaisons dans le même sens est considéré comme non fauté et est représenté en blanc ; sinon il est considéré comme fauté et représenté en noir.

Paramètres du calcul

Nos calculs ont été effectués pour des structures non-magnétiques, en tenant compte des corrections relativistes. Pour le calcul des intégrales, nous avons utilisé la méthode des tétraèdres avec un maillage de l'ordre de 20x20x20.

Le théorème des forces d'ANDERSEN a été appliqué à chaque fois pour vérifier la pertinence de nos calculs. L'écart constaté n'était souvent que de quelques pour cent.

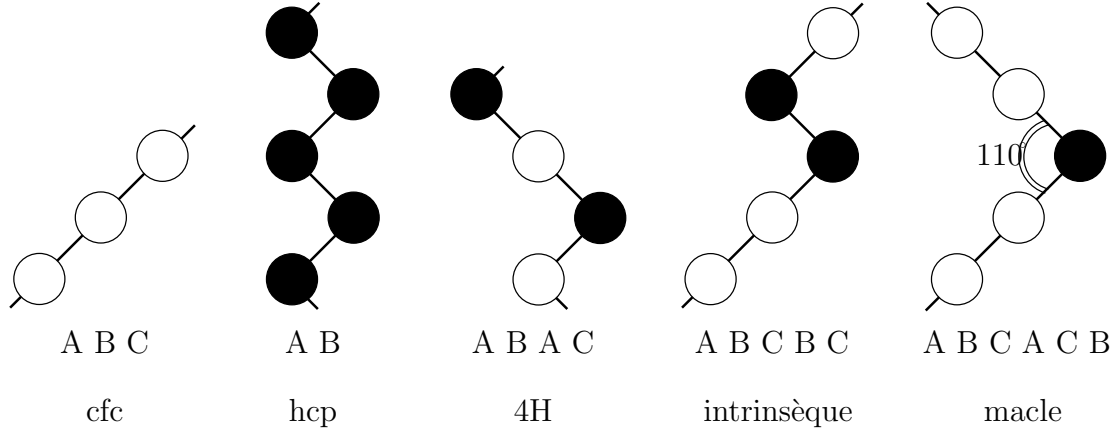


FIG. 4.1: Définitions des phases *cfc*, *hcp* et *4H*, ainsi que des différentes fautes d'empilement en fonction de l'empilement des plans denses. Un plan ayant 2 liaisons dans le même sens est non fauté (blanc) ; sinon il est fauté (noir).

4.2.1 Au massif

Nous donnons dans le tableau 4.1, les énergies Nous donnons dans le tableau 4.1, les énergies des phases de l'Au *hcp* et *4H* (en meV), ainsi que celles de la faute intrinsèque et de la macle (en mJ/m²) calculées par LMTO-ASA (calcul auto-consistant et par le théorème des forces) et par notre potentiel. Nous les comparons aux valeurs expérimentales provenant du livre de HIRTH et LOTHE [21].

Structures	LMTO-ASA	Th. forces	Potentiel	Réf.[98]	Exp.[21]
hcp (meV)	9.11	9.75	0.31	15.10	
4H (meV)	4.49	4.63	0.16		
int. (mJ/m ²)	37.32		1.4	59	32
macle (mJ/m ²)	18.56		0.7	26	15

TAB. 4.1: Énergies des phases *hcp* et *4H* en meV et des fautes d'empilement du Au calculées par LMTO-ASA (calcul auto-consistant et par le théorème des forces) et expérimentales [21]. Nous les comparons aux valeurs calculées avec notre potentiel et à celles de l'article de Rosengaard et al. [98].

Nous donnons en outre les valeurs de l'article de ROSENGAARD et al. [98]. Ils ont utilisé une méthode LMTO dans l'approximation ASA, mais en utilisant la technique de la fonction de GREEN. La méthode étant très semblable, leurs résultats sont proches des nôtres.

Les énergies des phases *hcp* et *4H* du Au sont données en prenant comme référence l'énergie de la phase *cfc* du Au. La distance interatomique trouvée par calcul ab-initio en minimisant l'énergie est de $a = 2.900 \text{ \AA}$, ce qui est 0.9 % plus grand que la valeur expérimentale de 2.874 \AA .

L'accord est bon entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par LMTO-ASA.

4.2.2 Ni massif

Les énergies des phases hcp et 4H du Ni sont données en prenant comme référence, l'énergie de la phase cfc du Ni. Les valeurs expérimentales proviennent du livre de HIRTH et LOTHE [21]. La distance interatomique trouvée par calcul ab-initio en minimisant l'énergie est de $a = 2.465 \text{ \AA}$, ce qui est 0.97 % plus petit que la valeur expérimentale de 2.489 \AA .

Structures	LMTO-ASA	Th. forces	Potentiel	Réf.[98]	Exp.[21]
hcp (meV)	39.66	39.05	4.20	35.78	
4H (meV)	17.00	16.32	2.11		
int. (mJ/m ²)	214	204	25	187	125
macles (mJ/m ²)	101		12.6	88	43

TAB. 4.2: Énergies des phases hcp et 4H en meV et des fautes d'empilement du Ni calculées par LMTO-ASA, comparées aux valeurs calculées par notre potentiel (Rosengaard [98]) et expérimentales [21].

Nous pouvons voir que les deux méthodes dérivées du LMTO-ASA surestiment de 50 % les énergies de fautes d'empilement du Ni. Il semble que ceci soit dû à l'approximation des sphères atomiques (ASA) qui considère que le potentiel a une symétrie sphérique. La méthode FP-LMTO interpole le potentiel dans la zone intersticielle et prend en compte la non-sphéricité de la densité électronique. Si on refait les calculs en FP-LMTO (A. PASTUREL [99]), les valeurs calculées sont en bien meilleur accord avec les résultats expérimentaux que les résultats de LMTO-ASA.

4.2.3 Comparaison avec la méthode du second moment

Nous pouvons voir que la fonctionnelle du second moment ne rend pas compte correctement des énergies des fautes d'empilement. Nous avons déjà mentionné que ceci était dû principalement à la non-prise en compte du quatrième moment. Ce quatrième moment contient l'information sur l'environnement de l'atome qui peut être atteint par un chemin fermé de longueur quatre unités de maille sur le réseau.

STOKBRO [100] développe un modèle simple en utilisant les données de CRAMPIN et al. [101]. Il considère, comme dans le modèle des liaisons fortes, qu'il y a deux contributions à l'énergie des fautes d'empilement par atome :

$$E = E_{\text{paire}} + E_{\text{bande}} \quad (4.24)$$

où $E_{\text{paire}} = \sum_{i,j} \Phi(r_{ij})$ est la somme des interactions de paire prise jusqu'aux cinquièmes voisins et où E_{bande} est l'énergie de bande.

À chaque fois que deux plans denses de même sorte (A, B ou C) sont séparés par seulement une autre couche, il y a une contribution des termes de paire qu'on nomme e_2 . Chaque plan dense proche de la faute d'empilement donne une contribution que nous montrons sur la figure 4.2. que nous montrons sur la figure 4.2. L'énergie e_2 est calculée en fonction du potentiel de paire Φ par :

$$\begin{aligned} e_2 = & \Phi\left(\sqrt{\frac{8}{3}} r_0\right) - 3\Phi(\sqrt{3} r_0) + 6\Phi\left(\sqrt{\frac{11}{3}} r_0\right) \\ & - 3\Phi(2 r_0) - 6\Phi(\sqrt{5} r_0) + 6\Phi\left(\sqrt{\frac{17}{3}} r_0\right) \end{aligned} \quad (4.25)$$

où r_0 est la distance interatomique.

Faute intrinsèque								Macle									
Couche	:	A	B	C	B	C	A	B	Couche	:	A	B	C	B	A	C	B
e_2	:	0	1	1	1	1	0	0	e_2	:	0	1	0	1	0	0	0
e_4	:	0	1	3	3	1	0	0	e_4	:	0	1	2	1	0	0	0

FIG. 4.2: Contributions énergétique de chaque plan dense pour le terme de paire e_2 et pour le terme de bande e_4 , pour la faute intrinsèque et pour la macle.

Le terme de bande E_{bande} peut s'exprimer en fonction de la densité d'états projetés sur l'état i $\rho_i(\epsilon)$, par :

$$E_{bande} = \int_{-\infty}^{E_F} \epsilon \rho_i(\epsilon) d\epsilon \quad (4.26)$$

où E_F est l'énergie de FERMI. Nous pouvons caractériser la densité d'états par ses moments qui ont une interprétation géométrique simple en terme de chemins :

$$\begin{aligned} \mu_n^i &= \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon^n \rho_i(\epsilon) d\epsilon = \langle i | H^n | i \rangle \\ &= \sum_{j,k,\dots} \langle i | H | j \rangle \langle j | \dots | k \rangle \langle k | H | i \rangle \end{aligned} \quad (4.27)$$

Si nous nous restreignons au saut entre plus proches voisins, il est assez facile de calculer les moments. On s'aperçoit alors que les moments jusqu'à l'ordre trois sont nuls. La première contribution non nulle provient du moment d'ordre quatre. Il est alors raisonnable d'utiliser un développement en μ_4 de la variation d'énergie de bande dans une région contenant une faute d'empilement :

$$\Delta E_{bande} = \sum_i \alpha_4 \left(\mu_4^i - \mu_4^{i,cfc} \right) \quad (4.28)$$

Le quatrième moment μ_4^i contient l'information sur l'environnement de l'atome i qui peut être atteint par des chemins fermés de longueur quatre liaisons. Les chemins possibles de longueur quatre liaisons peuvent être divisés en deux catégories :

- les chemins en anneau qui visitent un atome une seule fois ;
- les chemins à simple piste qui utilisent les deux mêmes liaisons pour l'aller et le retour.

Seuls les chemins qui visitent trois plans denses ont des contributions différentes pour l'empilement hcp ou cfc. Pour ces chemins, deux situations différentes peuvent se produire : les trois plans ont une séquence cfc (ABC), ou une séquence hcp (ABA). Pour calculer la contribution du quatrième moment aux énergies de fautes d'empilement, nous devons trouver le nombre de chemin partant d'un atome du plan dense A ou C, et le nombre de chemin partant d'un atome du plan dense central B.

Sur la figure 4.3, nous représentons pour une séquence ABC Sur la figure 4.3, nous représentons pour une séquence ABC de plans denses, les atomes visités par les chemins partant d'un atome du plan dense A (vue a), et ceux visités par les chemins partant d'un atome du plan dense central B (vue b). Nous montrons aussi quelques chemins possibles.

Pour l'atome de type A, il y a 9 chemins à simple piste partant de cet atome et 6 chemins en anneau. Nous notons la variation de contribution de ces chemins entre les empilements de

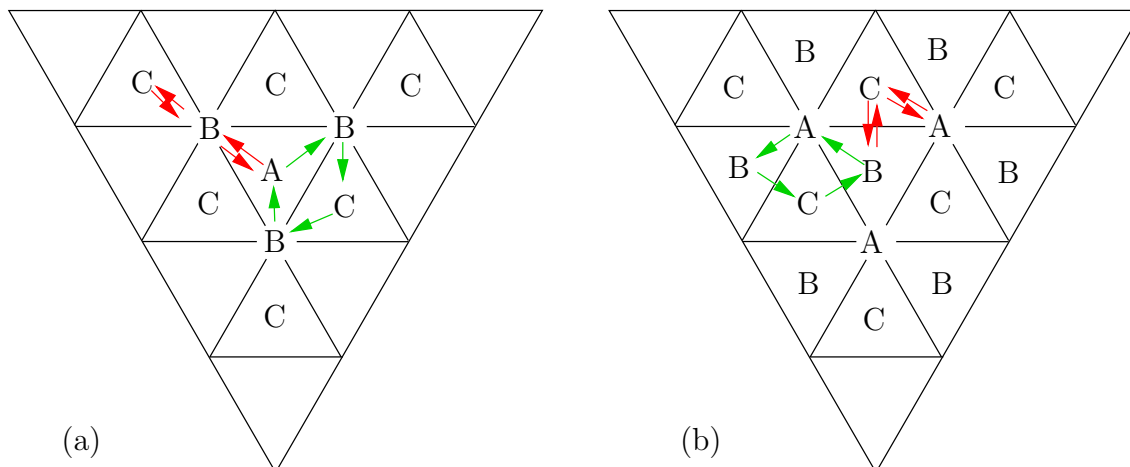


FIG. 4.3: Schémas des atomes visités par les différents chemins de longueur quatre liaisons traversant les trois plans d'une séquence ABC : (a) les atomes visités par les chemins partant d'un atome de type A ; (b) ceux visités par les chemins partant d'un atome de type B.

type ABC ou AB, e_4 . La différence des contributions de ces chemins est due à la dépendance angulaire des intégrales de saut.

De la même façon, pour l'atome de type B, il y a 18 chemins à simple piste partant de cet atome et 12 chemins en anneau. De plus, il y a une exacte correspondance deux à un, entre ces chemins partant de l'atome de type B et ceux partant de l'atome de type A. La contribution de ce plan dense central est donc de $2e_4$.

Sur la figure 4.2, nous avons ainsi représenté la contribution énergétique du terme de bande en unité e_4 de chaque plan dense, pour la faute d'empilement intrinsèque et pour la macule.

Ainsi, ce modèle assigne une énergie de $2e_2 + 4e_4$, pour chaque séquence d'empilement hcp (ABA). Il y a deux séquences de ce genre pour la faute d'empilement intrinsèque, mais seulement une pour la macule. Ce modèle prédit donc des relations entre les différentes énergies de fautes d'empilement :

$$\frac{1}{2}E_{int} = \frac{1}{2}E_{ext} = E_{macule} = E_{hcp} = 2E_{4H} = 2e_2 + 4e_4 \quad (4.29)$$

STOKBRO a utilisé les données de CRAMPIN et al. [101] calculées par la méthode des couches de KORRINGER-KOHN-ROSTOKER pour ajuster e_2 et e_4 dans le cas de l'Au et du Ni. STOKBRO a aussi calculé e_4 par LMTO.

Nous donnons dans le tableau 4.3 les valeurs de e_2 et e_4 de l'article de STOKBRO.

Nous pouvons alors nous apercevoir que le quatrième moment a une contribution très forte dans le cas du Ni, alors que notre potentiel n'en tient compte que par la portée du potentiel. Par contre, pour l'Au, e_4 est nul, et seul le terme de paire contribue à l'énergie de faute d'empilement. Pour l'approximation du second moment, c'est la forme de la fonctionnelle du potentiel qui est alors mise en cause. Il est à noter que le second moment n'est normalement pas applicable aux métaux nobles.

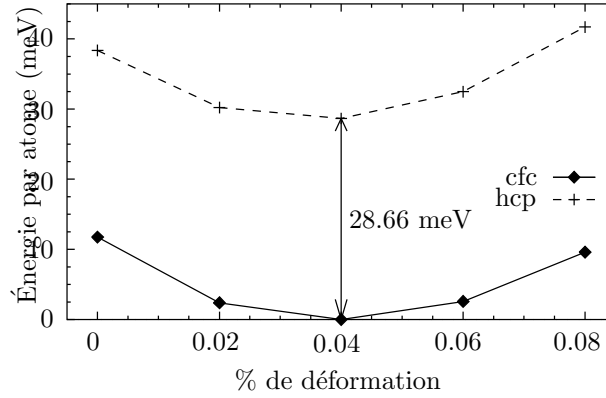


FIG. 4.4: Courbes des énergies en meV des phases cfc et hcp déformées de 6 % de compression selon l'axe X et 0.2 % de compression selon l'axe Y, en fonction du pourcentage de déformation selon l'axe Z.

4.2.4 Ni déformé biaxialement selon le paramètre de l'Au

Il nous reste maintenant à calculer la différences d'énergies des phases cfc et hcp du Ni déformé biaxialement selon le paramètre d'Au. En effet, cette différence, qui est largement sous-estimée par notre potentiel, intervient dans l'énergie de volume de la phase hexagonale du Ni et croît avec le nombre de monocouches déposées de Ni (voir figure 2.3). (voir figure 2.3). Il est donc important de connaître la correction à apporter.

Nous calculons donc les énergies du Ni cfc et du Ni hcp sous contrainte imposée par l'Au. Pour cela, nous orientons le Ni selon son orientation dans la multicouche Au/Ni, c.-à-d. dans le repère hexagonal :

- Ni[0001] le long de l'axe X, correspondant à l'axe [100] de l'Au ;
- Ni[0110] le long de l'axe Y, correspondant à l'axe [010] de l'Au ;
- Ni[2110] le long de l'axe Z (axe [001] de l'Au).

On construit donc une super-cellule comportant 4 atomes. Par rapport au Ni non contraint, on impose une déformation de 6 % de compression selon l'axe X et 0.2 % de compression selon l'axe Y. Par contre, on minimise le paramètre de maille selon la direction Z.

Nous donnons sur la figure 4.4, les courbes des énergies par atomes des phases cfc et hcp déformées, en fonction du pourcentage de déformation selon l'axe Z.

Nous prenons comme référence des énergies, le minimum de la courbe de la phase cfc

Paramètres	Au	Ni
e_2	11.0	3.0
e_4	0.0	22.6
e_4 (LMTO)	0.0	18.7

TAB. 4.3: Valeurs en mJ/m^2 des deux paramètres e_2 et e_4 du modèle fournies dans l'article de Stokbro [100]

pour 0.4% de déformation selon l'axe Z. La maille se dilate selon l'axe Z, car elle subit une compression selon les deux axes perpendiculaires X et Y.

La différence d'énergie calculée entre les phases cfc et hcp déformées est de 28.66 meV, soit une énergie de faute d'empilement intrinsèque de 154 mJ/m². Elle est plus faible de 30% que celle calculée, (voir le tableau 4.2), par la même méthode (voir le tableau 4.2), par la même méthode pour les phases cfc et hcp non déformée.

Nous pouvons maintenant essayer de corriger nos courbes de la figure 2.3 donnant les énergies de formation des figure 2.3 donnant les énergies de formation des multicouches Au/Ni. Pour cela, nous devons introduire les énergies de fautes d'empilement pour la structure hcp et 4H. Dans la structure de Ni hcp, chaque atome a 28.7 meV supplémentaire, et pour la structure 4H, l'augmentation d'énergie est de moitié.

Nous avons vu, dans le chapitre 3, que les deux monocouches de Ni près d'une interface sont «bloquées» : elles restent figées dans leur état pseudomorphe. Pour n monocouches de Ni, nous devons donc ajouter une énergie de faute d'empilement aux atomes des $n - 4$ monocouches.

De plus, notre potentiel sous-estime toutes les énergies :

- de surface (voir le tableau 4.4) ;
- de surface (voir le tableau 4.4) ;
- des effets chimiques (voir le tableau 4.5).
- des effets chimiques (voir le tableau 4.5).

Nous devons donc prendre en compte cette différence d'échelle en énergie dans la correction. D'après les tableaux 4.4 et 4.5, D'après les tableaux 4.4 et 4.5, D'après les tableaux 4.4 et 4.5, D'après les tableaux 4.4 et 4.5, les énergies calculées par notre potentiel, sont sous-estimées d'un facteur 1.5.

Pour corriger nos courbes, nous devons donc diviser nos énergies de fautes d'empilement par 1.5, puis les multiplier par le nombre d'atomes de Ni par unité de surface sans compter les quatre monocouches de Ni près des interfaces.

Nous montrons, ainsi, sur la figure 4.5, les courbes sur la figure 4.5, les courbes des énergies de formation des multicouches Au/Ni corrigées.

Nous tenons à souligner, que cette correction «artificielle» est introduite juste pour essayer de mieux tenir compte des énergies de fautes d'empilement que ne le fait notre potentiel. Elle n'a donc qu'un caractère indicatif.

Ainsi, sur la figure 4.5, les deux courbes des Ainsi, sur la figure 4.5, les deux courbes des structures Ni(hcp) et Ni(4H) ne sont plus confondues grâce à l'énergie de faute d'empilement introduite. Il faut noter que, pour une épaisseur de 5 monocouches de Ni, les courbes du Ni(hcp) et du Ni(4H) sont confondues avec celle du Ni(qc)[001].

Ensuite, pour une épaisseur supérieure, la courbe du Ni(4H) est en dessous de celle du Ni(qc)[001]. Par contre, à cause de l'énergie de faute d'empilement, la courbe du Ni(hcp) est au dessus de celle du Ni(qc)[001].

Nous avons donc le résultat suivant :

**La structure Ni(qc)[001] est instable à partir de 5 ou 6 monocouches.
Elle n'est plus stabilisée par les interfaces Au/Ni. L'empilement 4H
est alors favorisé par rapport à l'empilement hexagonal (ABAB).**

La microscopie électronique à haute résolution [61] a montré qu'à cause de l'énergie de fautes d'empilement importantes, des défauts telles que des macles se créent dès une épaisseur de l'ordre de 12 monocouches de Ni.

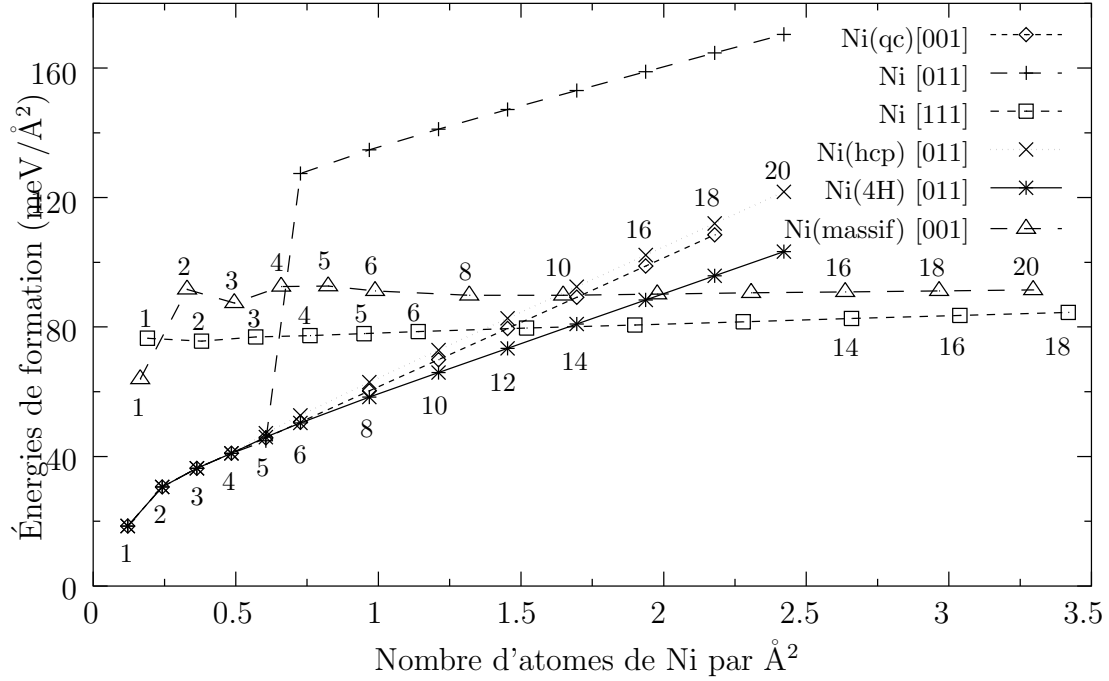


FIG. 4.5: Énergies de formation en $\text{meV}/\text{\AA}^2$ corrigées des multicouches $\text{Au}(001)/\text{Ni}$ en fonction du nombre d'atomes de Ni par unité de surface, pour différentes structures du Ni. Les corrections portent sur les énergies de faute d'empilement (voir les explications dans le texte).

4.3 Calcul des énergies de surfaces

Dans le chapitre 2, nous avons conclu que des atomes d'Au devaient surnager en surface lors du dépôt de Ni. Pour vérifier que le potentiel donne la bonne tendance dans les énergies de surface, nous utilisons la méthode FP-LMTO pour le calcul des énergies de surface non reconstruite. Pour cela, nous avons construit une super-cellule périodique comprenant 7 plans d'atomes admettant une symétrie miroir selon l'axe Z perpendiculaire aux deux surfaces (figure 4.6). (figure 4.6).

Au-dessus du dernier plan d'atomes en surface, deux plans de sphères vides ont été rajoutés, pour permettre une extension des fonctions d'onde dans le vide. Enfin, une certaine couche de vide a été mise pour éviter que les deux surfaces soient en interaction.

Nous avons ainsi calculé les énergies de surface de :

- Au(001) pur,
- Ni(001) pur,
- Au(001)/1Ni *i.e.* un substrat d'Au(001) recouvert d'une monocouche de Ni,
- Au(001)/1Ni/1Au *i.e.* un substrat d'Au(001) recouvert d'une monocouche de Ni puis d'une monocouche d'Au en surface.

Pour l'Au(001) et le Ni (001), nous avons négligé la relaxation de surface qui est de 1 à 2 % (voir le tableau 1.10 p. 1.10). (voir le tableau 1.10 p. 1.10). (voir le tableau 1.10 p. 1.10). Les distances entre plans sont alors constantes. Par contre, pour l'Au(001)/Ni et l'Au(001)/Ni/Au, nous avons des plans constitués soit de Ni, soit d'Au : les distances entre plans ne sont pas les mêmes.

Nous avons d'abord simulé avec les distances entre plans calculées par notre potentiel. Nous nous sommes alors aperçus que les deux premières distances $d_{0,1}$ et $d_{1,2}$ étaient identiques pour l'Au(001)/Ni et l'Au(001)/Ni/Au, les autres distances étant égales à d_{Au} (figure 4.6). (figure 4.6).

Nous avons alors minimisé selon le paramètre ϵ donné par :

$$d_{0,1} = d_{1,2} = d_{Au}(1 - \epsilon) \quad (4.30)$$

Pour l'Au(001)/Ni, ϵ est égal à 1.7 % (2.35 % avec notre potentiel), et ϵ est égal à 1.4 % (1.8 %) pour l'Au(001)/Ni/Au. Ceci nous permet alors de calculer les énergies de formation des systèmes Au(001)/Ni et Au(001)/Ni/Au par unité de surface que nous donnons dans le tableau 4.4, ainsi que les que nous donnons dans le tableau 4.4, ainsi que les énergies de surface de l'Au et du Ni que nous comparons avec les valeurs calculées par notre potentiel.

Surfaces	FP-LMTO	Potentiel	Exp.
Au(001)	1428	508	1500
Ni(001)	2665	1502	
Ni(001) mag.	2600		2370
Au(001)/1Ni	3703	2322	
Au(001)/1Ni/1Au	2213	1508	

TAB. 4.4: Énergies de surface ou de formation pour l'Au(001), le Ni(001), l'Au(001)/1Ni et l'Au(001)/1Ni/1Au en mJ/m^2 . Les valeurs expérimentales sont rappelées [22].

Pour le Ni(001), nous avons aussi calculé l'énergie du surface du Ni(001) magnétique. L'accord est meilleur (10 %) que dans le cas du Ni non magnétique, et pourrait l'être davantage si nous tenions compte de la relaxation de surface.

L'approximation au second moment sous-estime considérablement les énergies de surface et de formation des films, mais il donne la bonne tendance, à savoir que c'est l'énergie de surface qui pilote la composition des premiers plans de surface. Notamment, le système préfère développer deux interfaces plutôt qu'une entre l'Au et le Ni afin d'avoir une monocouche d'Au en surface.

4.4 Composés ordonnés d'Au-Ni équi-atomiques

Nous comparons maintenant les énergies de formation de composés ordonnés d'Au-Ni entre celles calculées par FP-LMTO et celle calculées par notre potentiel, afin de tester si notre potentiel rend correctement compte des effets d'ordre chimique.

Les structures dont nous cherchons l'énergies de formation sont :

L1₀ : Au_1Ni_1 le long de la direction [001],

L1₁ : Au_1Ni_1 le long de la direction [111],

"40" : Au_2Ni_2 le long de la direction [201],

Z2 : Au_2Ni_2 le long de la direction [001].

Nous résumons sur la figure 4.7, les caractéristiques Nous résumons sur la figure 4.7, les caractéristiques des composés ordonnés d'alliages binaires métalliques cités ci-dessus.

Dans le tableau 4.5, nous donnons les résultats des Dans le tableau 4.5, nous donnons les résultats des simulations de FP-LMTO et ceux avec notre potentiel.

Pour les calculs de FP-LMTO, les atomes sont sur un réseau rigide moyen de la structure considérée : la structure n'est pas relaxée. Nous donnons donc, pour comparer avec les calculs de FP-LMTO, les énergies sans relaxation et avec relaxation calculées avec notre potentiel.

Pour des raisons de symétrie, les trois composés ordonnés $L1_0$, $L1_1$ et "40" ne relaxent pas par rapport au réseau moyen. Les énergies de formation non relaxées données par notre potentiel sont toujours plus faibles que celles fournies par le LMTO.

Composés	FP-LMTO	Potentiel	
		non rel.	relaxé
$L1_0$	79.4	57.9	57.9
$L1_1$	175.4	106.0	106.0
"40"	89.9	68.7	68.7
$Z2$	123.1	104.7	62.5

TAB. 4.5: Énergies de formation en meV/atome de composés d'alliages binaires équi-atomiques.

Notre potentiel ne prend pas complètement en compte les énergies dues aux effets d'ordre. Toutefois, il donne les bonnes tendances des énergies de formation pour chaque structure : le classement des composés ordonnés en fonction de leur énergie de formation est le même pour notre potentiel que pour la méthode FP-LMTO.

Pour le composé $Z2$, l'énergie de relaxation est importante, car la structure possède quatre degrés de liberté :

- $a_{\parallel} = 3.989 \text{ \AA}$,
- $d_{\perp}(Au - Au) = 2.098 \text{ \AA}$,
- $d_{\perp}(Au - Ni) = 1.737 \text{ \AA}$,
- $d_{\perp}(Ni - Ni) = 1.423 \text{ \AA}$,

au lieu de deux pour la structure non relaxée :

- a_{\parallel} et
- $a_{\perp} = \frac{2}{3} \left[d_{\perp}(Au - Au) + d_{\perp}(Au - Ni) + d_{\perp}(Ni - Ni) \right] = 3.497 \text{ \AA}$.

L'énergie de relaxation provient de l'augmentation de $d_{\perp}(Au - Au)$ et de la diminution de $d_{\perp}(Ni - Ni)$.

4.5 Conclusion

Grâce à l'utilisation de la méthode LMTO, nous avons pu comparer les données fournies par cette méthode ab-initio et celles provenant du potentiel semi-empirique. C'est souvent la seule méthode pour tester les valeurs de certaines grandeurs lorsque les données expérimentales sont insuffisantes.

En règle générale, ce potentiel dérivé de la méthode des liaisons sous-estime les énergies de surface, de défauts, ou les effets d'ordre chimique. Par exemple, les énergies des fautes d'empilement sont fausses d'un facteur cinq, mais ont le bon signe. Néanmoins, nous avons pu noter que le potentiel donnait les bonnes tendances même pour des effets d'ordre assez fins. En outre, nous avons vu, dans le chapitre 1, qu'il était possible d'ajuster les termes

4. STRUCTURES ÉLECTRONIQUES

croisés, pour mieux tenir compte des effets d'ordre chimique. Les données calculées par la méthode ab-initio LMTO dans ce chapitre, permettent cet ajustement.

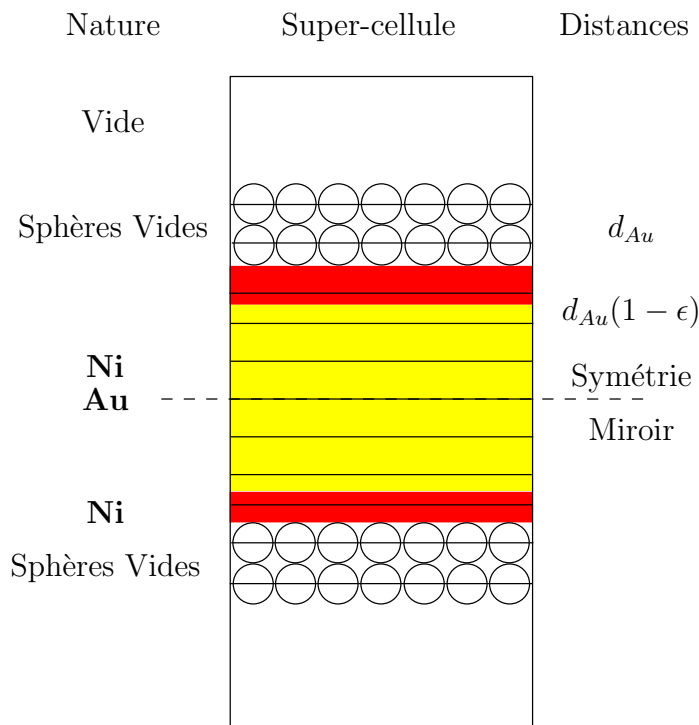


FIG. 4.6: Schéma de la super-cellule pour le calcul de l'énergie de surface $Au(001)/Ni$.

4. STRUCTURES ÉLECTRONIQUES

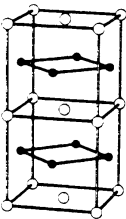
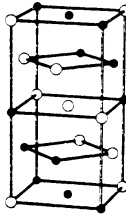
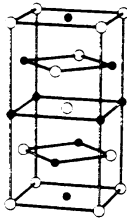
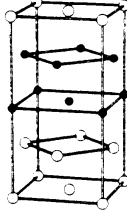
SB Name: (other)	$L1_0$	$L1_1$	(CH, "40")	(Z2)
Formula:	A B	A B	A_2B_2	A_2B_2
Crystal Structure				
Example	CuAu-I	CuPt	NbP	
Bravais Lattice	Simple Tetragonal	Rhombohedral (Triagonal)	Body-centered Tetragonal	Simple Tetragonal
Unit	(1/2, 1/2, 0)	(1/2, 1/2, 1)	(1, 0, 0)	(1/2, 1/2, 0)
Cell	(-1/2, 0, 1/2)	(1, 1/2, 1/2)	(0, 1, 0)	(-1/2, 1/2, 0)
Vectors	(0, 0, 1)	(1/2, 1, 1/2)	(1/2, 1/2, 1)	(0, 0, 2)
Space Group:				
Int. Tables:	$P4/mmm$	$R\bar{3}m$	$I4_1/amd$	$P4/nmm$
Schoenflies:	D_{4h}^1	D_{3d}^5	D_{4h}^{19}	D_{4h}^7
Number:	123	166	141	129
Pearson Symbol:	tP4	hR32	tI8	tP8
Equivalent Superlattice	A_1B_1 along [001]	A_1B_1 along [111]	A_2B_2 along [201]	A_2B_2 along [001]

FIG. 4.7: Structures cristallines de composés définis d'alliages binaires métalliques équi-atomiques. Extrait de Lu et al. [102].

5

Croissance des multicouches

Entreprise dont il faut attendre d'immenses avantages, mais nul ne saurait dire lesquels.

Prospectus de la Compagnie pour l'Affaire des mers du Sud.

5.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous étudierons nos trois systèmes de manière dynamique en tenant compte de la température. Nous simulerons pour cela les équations du mouvement de NEWTON par dynamique moléculaire. Nous étudierons la cinétique de croissance des sandwiches Au(001)/Ni/Au, Ag(001)/Ni/Ag et Au(001)/Co/Au dont l'épaisseur de Ni ou de Co déposés variera de 4 à 11 monocouches. Cette étude permettra d'aller au-delà de l'hypothèse des interfaces abruptes grâce à l'introduction de la cinétique.

La croissance par dynamique moléculaire est utilisée depuis une dizaine d'année pour simuler des dépôts de multicouches. Au départ, l'idée était de comprendre les relations épitaxiales qui existaient entre la structure du substrat et les atomes déposés. L'utilisation de potentiel LENNARD-JONES [103, 104, 105, 106] permettait de simuler des dépôts de quelques centaines d'atomes. Ces études portaient sur la nature de la structure déposée, pseudomorphe ou non, cohérente ou non, en fonction du désaccord paramétrique de maille.

En utilisant un potentiel STILLINGER-WEBER pour le silicium (SCHNEIDER et al. [107]), ou un potentiel du second moment pour les métaux (Ag sur Cu — MOTTET et al. [108]), des études des premiers stades de la croissance furent entreprises pour retrouver et expliquer les résultats expérimentaux sur la nature de la croissance en fonction de la température. RAEKER et al. [109, 110] ont étudié les mécanismes d'échange lors des premiers stades du dépôt d'Au sur un substrat de Cu(100) ou d'Ag(100), et la croissance d'une structure en sandwich Ag/Rh/Ag(100). Ces études se développent en liaison avec des études de RHEED in-situ, mais surtout avec des observations de microscopie à effet tunnel.

La nano-indentation d'une surface de Ni(001) due à une pointe d'Au de microscope à effet tunnel a été étudiée par LANDMAN et LUEDTKE [111, 112] en utilisant des potentiels de type EAM. Ils ont aussi étudié dans le système Au-Ni, la répartition d'une goutte d'Au sur une surface d'Au(111) ou de Ni(100)[113].

Mais l'étude qui nous intéresse le plus concerne la croissance de Ni sur un substrat d'Au(001) (LANDMAN et LUEDTKE[114, 115]). Ils ont déposé quatre monocouches de Ni et ont observé une interdiffusion des atomes de Ni avec les atomes d'Au du substrat. De plus, la croissance ne s'effectuait pas couche par couche : la croissance d'un plan commençait avant que le plan de dessous ne soit complet.

Par rapport aux articles de LANDMAN et LUEDTKE [114, 115], nous simulons la croissance d'un sandwich Au(001)/nNi/5Au, avec n variant de 4 à 11, pour pouvoir observer la transformation structurale du film de Ni. Nous poussons donc leur étude beaucoup plus loin.

Le principal inconvénient de la dynamique moléculaire réside dans les temps simulés accessibles qui sont très courts. Le temps simulé du dépôt complet d'une multicouche est de l'ordre de la nanoseconde. Le taux de dépôt est donc beaucoup plus grand (d'un facteur 10^{10}) dans nos simulations que lors de la croissance par EJM. Notre régime de croissance n'est sûrement pas le même que celui réalisé expérimentalement. Cependant, cette technique permet de mettre en évidence des processus physiques se déroulant de l'ordre de la picoseconde, tels que le mécanisme d'échange entre un atome d'Au de surface et un adatome de Ni.

Après une explication de la méthode utilisée, nous donnerons les résultats de nos simulations, pour les trois systèmes Ag/Ni, Au/Ni et Au/Co. Nous verrons d'abord que nous observons bien une transformation structurale du Ni déposé pour les deux premiers systèmes. Nous verrons aussi que le Ni semble plus immiscible sur l'Ag, que le Ni sur l'Au.

Ensuite, nous calculerons les valeurs des énergies d'activation de quelques processus de diffusion. Nous essaierons alors de répertorier les différents processus en compétition lors de la croissance.

5.2 Croissances des multicouches par dynamique moléculaire

5.2.1 Explications

Algorithmes utilisés

La dynamique moléculaire consiste à intégrer des équations du mouvement en fonction du temps. Pour réaliser cette intégration, nous utilisons un algorithme de prédiction-correction de GEAR [116] à pas variable. Nous avons choisi cet algorithme au lieu de celui de VERLET parce qu'il permettait facilement d'utiliser la procédure de thermalisation d'EVANS [117].

On trouvera une comparaison des deux algorithmes dans l'article de BERENDSEN et VAN GUNSTEREN [118]. Notons simplement que le pas variable permet d'avoir une intégration correcte des équations d'un système quels que soient les événements qui s'y déroulent. En effet, le dépôt d'un atome demande une bonne précision dans l'intégration au moment de son arrivée à la surface du cristal. D'autre part, l'utilisation d'un pas variable au lieu d'un pas de valeur fixée permet de gagner du temps d'exécution, lorsque l'intégration peut s'effectuer avec un pas plus grand.

Le pas moyen de nos simulations est de $1fs$, valeur comparable à celles données dans les articles sur la dynamique moléculaire.

Comme nous l'avons déjà mentionné, nous utilisons la procédure de thermalisation d'EVANS [117] pour thermaliser notre système. Nous ne thermalisons, d'ailleurs, qu'une partie de ce système, pour permettre aux atomes déposés d'arriver avec une énergie cinétique importante de l'ordre de 1500 K.

Description du système

Le substrat est constitué de cinq monocouches d'Au ou d'Ag (voir la figure 5.1). (voir la figure 5.1). Nous utilisons une boîte périodique de dimensions latérales de 6 mailles sur 6.

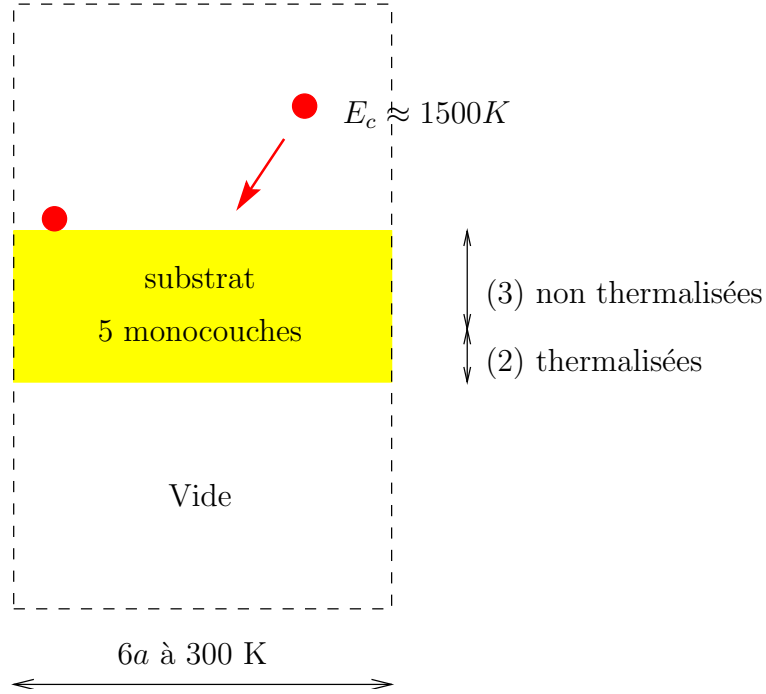


FIG. 5.1: Schéma de la boîte périodique utilisée pour les simulations de dynamique moléculaire.

Un vide suffisant a été rajouté pour permettre la croissance d'une multicouche sans que les deux surfaces interagissent. Les dimensions de la boîte sont fixées. Le substrat est donc large de 6 mailles sur 6 avec comme paramètre celui du massif calculé à la température du dépôt de 300 K. Il comporte cinq monocouches (le nombre minimal pour avoir les propriétés du massif dans la couche du milieu, si les dimensions latérales sont fixées).

Sur ces cinq monocouches, seules les deux monocouches de la surface inférieure sont thermalisées. Elles ont toujours une température de 300 K. Ce sont ces deux monocouches qui absorbent l'énergie cinétique amenée par les atomes déposés, plus l'énergie cinétique due à la baisse d'énergie potentielle des mêmes atomes. Elles représentent le thermostat de notre système. Les trois autres monocouches formant le substrat et les différentes monocouches déposées ne sont donc thermalisées qu'indirectement par les deux premières. Nous avons ainsi des échanges de chaleur entre ces dernières et les deux plans atomiques de la surface inférieure. Nous montrerons d'ailleurs que les monocouches en surface s'échauffent au cours du dépôt.

Avant de commencer la croissance d'un sandwich, une dynamique moléculaire a permis de thermaliser les cinq monocouches formant le substrat à la température de 300 K.

Au cours d'une épitaxie par jets moléculaires, les atomes déposés proviennent de la surface évaporante du matériau considéré. Leurs énergies cinétiques estimées sont de l'ordre de 1500 K. Nous avons donc pris cette énergie pour nos atomes déposés.

Nous utilisons la procédure suivante pour déposer des atomes. Nous tirons aléatoirement la position horizontale (x,y) d'un atome. L'altitude z est alors déterminée pour que l'atome

déposé soit hors de la portée des autres atomes. Les vitesses latérales de l'atome sont aussi tirées aléatoirement, avec la restriction cependant que son énergie cinétique latérale représente 1% de l'énergie cinétique totale. Sa vitesse verticale est donc toujours fixée en fonction des 99% de l'énergie cinétique globale.

Nous commençons une dynamique moléculaire avec les vitesses et les positions provenant de l'ancienne dynamique moléculaire, plus celles du nouvel atome. La durée de cette dynamique moléculaire est de 2 ps pour les multicouches Ag/Ni et Au/Co et de 5 ps pour la multicouche Au/Ni. Ensuite, nous réitérons le processus. Ainsi, nous intégrons les équations de façon continue, sans changement lors de la croissance.

Dépôts étudiés

En suivant cette procédure, plusieurs dépôts ont été simulés :

- pour chacun des trois systèmes Ag/Ni, Au/Ni et Au/Co, nous avons déposé quatre monocouches de Ni ou de Co, puis cinq monocouches des atomes de même nature que ceux du substrat (Ag ou Au). Ainsi, nous avons des sandwichs symétriques en nombre de plans d'Ag ou d'Au ; par exemple : 5Au(100)/4Ni/5Au. Ceci nous permettra de comparer les trois systèmes.
- pour l'Au/Ni, nous avons en outre réalisé le dépôt de films de Ni d'épaisseur 7 et 11 monocouches de Ni recouverts de cinq monocouches d'Au. Ces divers sandwichs ont pour but d'observer la transformation structurale du Ni.
- un sandwich de Ni de dix monocouches recouvert par cinq monocouches d'Ag pour observer aussi la transformation structurale du Ni sur l'Ag(001).

Pour chacun de ces dépôts, nous regardons le profil chimique obtenu et le taux de remplissage de chaque monocouche en fonction du nombre d'atomes déposés.

5.2.2 Sandwichs Au(001)/nNi/5Au

Trois dépôts ont été réalisés de 4, 7 et 11 monocouches de Ni recouverts par cinq monocouches d'Au. Un atome se déposait toutes les 5 ps.

Taux de remplissage

Nous montrons, sur la figure 5.2, les taux de Nous montrons, sur la figure 5.2, les taux de remplissage de chaque monocouche déposée en fonction du taux de couverture.

Un taux de couverture de 1 équivaut à une monocouche complète d'atomes amenés. Ces courbes ont été lissées avec la contrainte suivante : la somme de toutes les courbes pour une abscisse donnée correspond à la valeur de l'abscisse.

Le dépôt de 7 monocouches de Ni fait à partir du dépôt de 4 monocouches de Ni sauvegardé avant d'avoir rajouté l'Au. Nous l'avons recouvert de 3 monocouches de Ni, puis rajouté de l'Au. Ainsi, nous avons pu diminuer le temps de calcul nécessaire. Nous avons procédé de même avec le dépôt de 11 monocouches. On peut voir d'ailleurs que les courbes sont identiques pour les premiers plans déposés.

Nous pouvons constater que le dépôt ne se fait pas plan par plan. Un plan se complète lorsque les deux plans suivants sont remplis à 60% et le plan de surface occupé à 20%. Rapidement, le plan de surface acquiert un taux de 60% ; le plan le plus profond se complète entièrement. Le plan du milieu reste cependant à un taux constant de 60%. Nous avons donc une rugosité moyenne de trois plans.

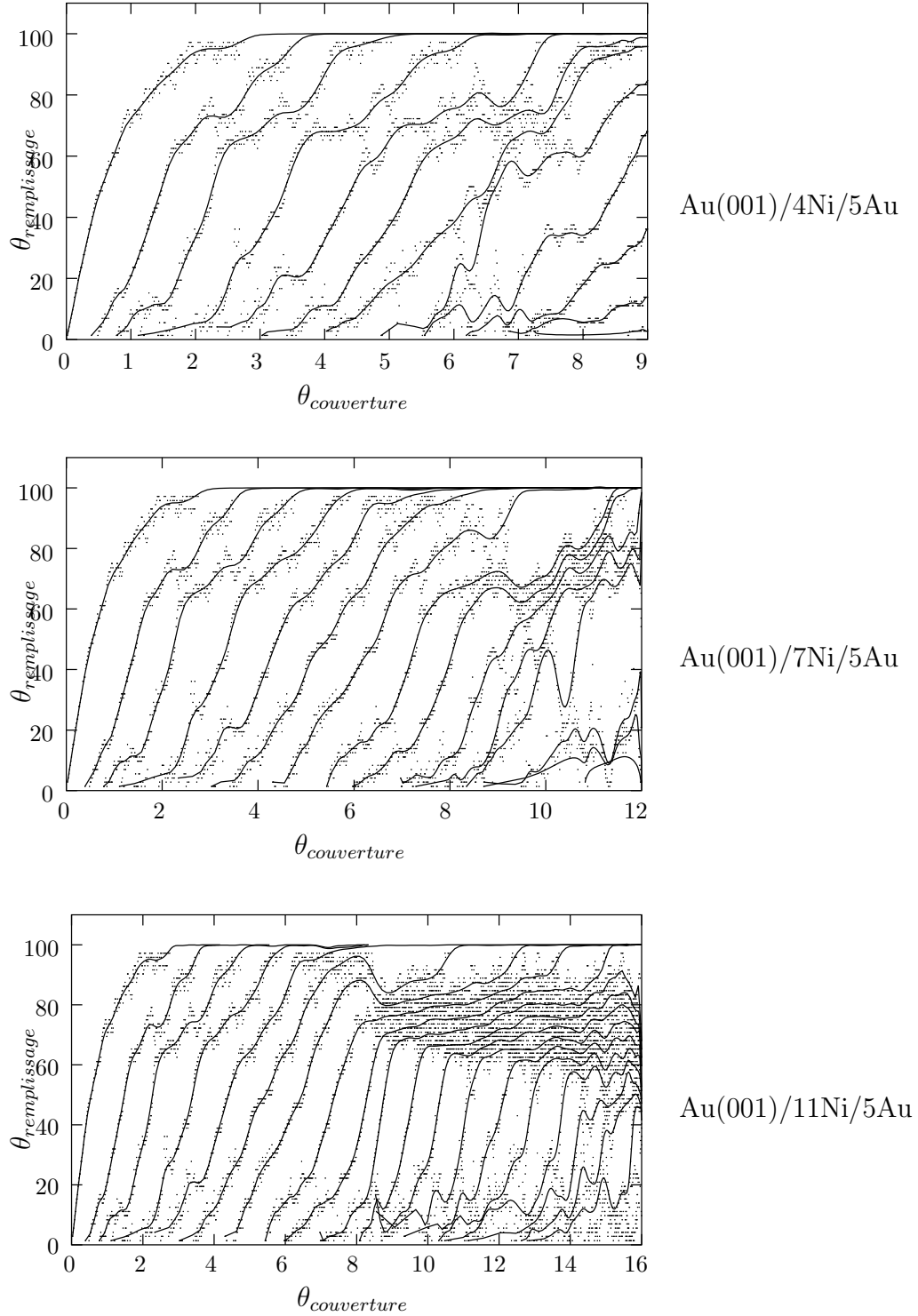


FIG. 5.2: Taux de remplissage des monocouches déposées en fonction du taux de couverture pour la croissance des trois sandwichs $\text{Au}(001)/4\text{Ni}/5\text{Au}$, $\text{Au}(001)/7\text{Ni}/5\text{Au}$ et $\text{Au}(001)/11\text{Ni}/5\text{Au}$.

Lorsque le taux de couverture est supérieur à 9 monocouches déposées, il semble que la rugosité augmente. Sur la courbe de croissance du sandwich $\text{Au}(001)/11\text{Ni}/5/\text{Au}$ (figure 5.2), nous avons du mal à discerner les différentes courbes. Il semble que trois ou quatre plans atomiques soient occupés à 60%. En fait, lorsque les atomes d'Au se déposent sur le film de Ni épais de 11 monocouches, ils n'adoptent pas une structure cohérente (voir la figure 5.6).

Profil chimique

Les profils chimiques des deux sandwichs $\text{Au}(001)/4\text{Ni}/5\text{Ni}$ et $\text{Au}(001)/7\text{Ni}/5\text{Ni}$ sont tracés sur la figure 5.3. et $\text{Au}(001)/7\text{Ni}/5\text{Ni}$ sont tracés sur la figure 5.3.

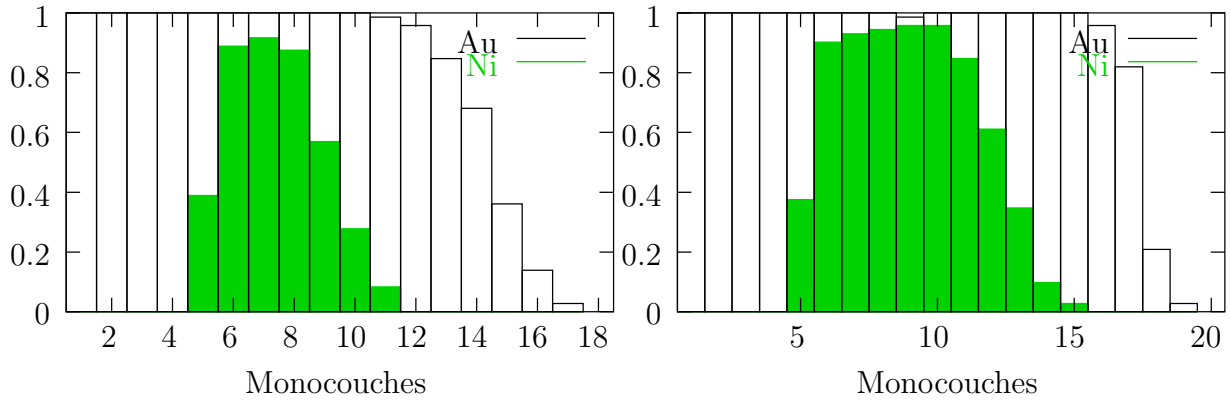


FIG. 5.3: *Profils chimiques des sandwichs $\text{Au}(001)/4\text{Ni}/5\text{Au}$ et $\text{Au}(001)/7\text{Ni}/5\text{Au}$ obtenus par dynamique moléculaire.*

Nous ne montrons pas le profil chimique du sandwich $\text{Au}(001)/11\text{Ni}/5\text{Ni}$ à cause de l'incohérence de la structure du film d'Au.

Les deux interfaces Au/Ni sont asymétriques. La première interface $\text{Au}(001)/\text{Ni}$ est pratiquement abrupte; 40% des atomes de Ni se sont échangés avec les atomes d'Au de la surface du substrat. Ensuite les plans déposés contiennent entre 85 à 90% d'atomes de Ni. Les atomes d'Au du substrat complètent les premiers plans de Ni déposés.

Au cours de la croissance du film de Ni, la rugosité des plans de surface est de l'ordre de quatre plans atomiques. Lorsque les atomes d'Au commencent à se déposer sur ce film, ils ne s'échangent pratiquement pas avec les atomes de Ni; nous n'avons pas observé d'échanges atomiques lors de la croissance. Les atomes d'Au déposés combleront alors les plans de Ni déjà existants. La deuxième interface est alors plus étendue que la première.

L'Au déposé sur le film de Ni est très rugueux, de l'ordre de 5 à 6 monocouches.

Pour résumer, la première interface $\text{Au}(001)/\text{Ni}$ s'étend sur le plan du substrat $\text{Au}(001)$ et est due aux échanges atomiques entre les atomes du substrat et les atomes de Ni déposés. La seconde interface Ni/Au s'étend sur quatre plans. Elle provient de la rugosité du film de Ni lors de sa croissance, et de l'absence d'échange entre les atomes du film de Ni et les atomes d'Au se déposant.

Nous montrons, sur la figure 5.4, le profil de Nous montrons, sur la figure 5.4, le profil de distortion d'un sandwich $\text{Au}(001)/4\text{Ni}/5\text{Au}$ avec les courbes expérimentales (rayons X – GILLES et MEHR – BAYLE) et calculées par relaxation numérique à 0 K. Nous avons déjà donné ces courbes dans le chapitre 2 (figure 2.4 chapitre 2 (figure 2.4 chapitre 2 (figure 2.4 chapitre 2 (figure 2.4 p. 2.4). p. 2.4). La courbe provenant des simulations par dynamique

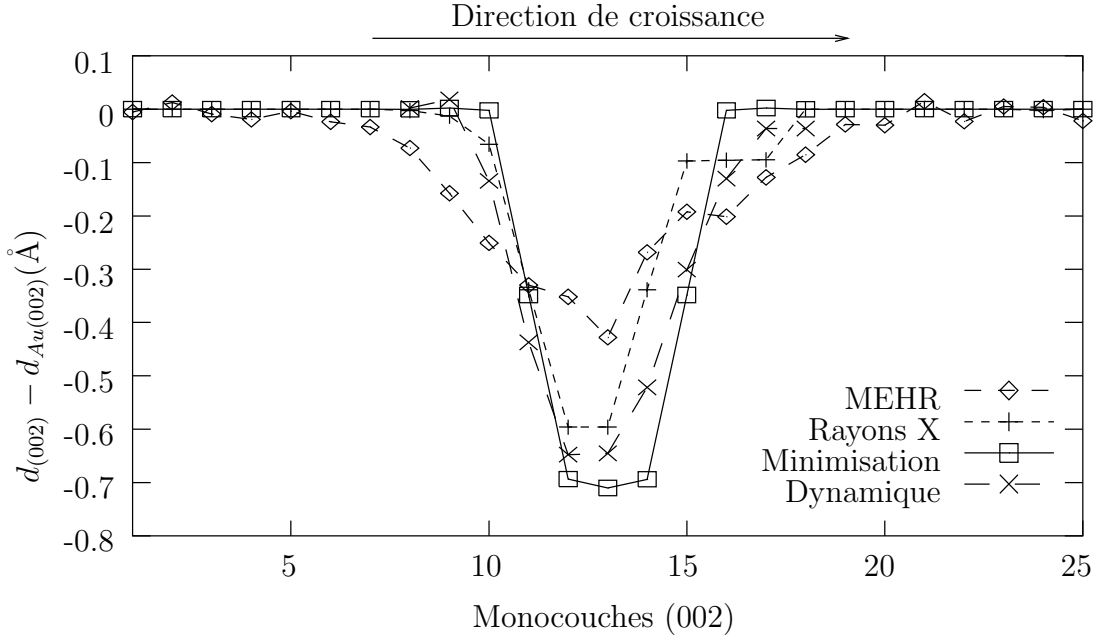


FIG. 5.4: Courbes expérimentales et simulées de la distortion en Å d'un sandwich $Au(001)/4Ni/5Au$.

moléculaire est en bon accord avec la courbe expérimentale déduite de la diffraction de rayons X, quoiqu'elle soit légèrement au-dessous de cette dernière. De plus, la dynamique moléculaire permet de simuler l'interdiffusion aux interfaces : ses valeurs de distortions sont plus faibles que celles calculées par relaxation numérique dans l'hypothèse des interfaces abruptes.

Structures des sandwiches

Nous montrons, sur la figure 5.5, les trois vues Nous montrons, sur la figure 5.5, les trois vues de dessus de nos trois sandwiches Au/Ni.

Pour ces trois vues, nous représentons les atomes de Ni plus gros que les atomes d'Au. Les liaisons entre les atomes de Ni sont représentées pour une distance inférieure à 2.8Å . Nous pouvons ainsi voir le cisaillement, pour le sandwich $Au(001)/11Ni/5Au$, et la structure quadratique, pour les deux autres sandwiches. La transition se fait entre la 7^e et la 10^e couche de Ni déposé. Il y a au départ quelques zones où le cisaillement se crée. Ce sont les zones les plus riches en Ni. Puis, lorsque le nombre d'atomes de Ni augmente, le cisaillement se produit aussi dans les zones où des atomes d'Au sont inclus dans le film de Ni.

Les atomes d'Au disséminés dans le film de Ni bloquent ce cisaillement. Les courbes d'oscillations de RHEED semblent plutôt voir une transition vers la septième monocouche déposée. Ceci semblerait indiquer que les plans du film de Ni sont plutôt riches en Ni (90%), comme la courbe de distortion des rayons X semble l'indiquer. Nos dynamiques moléculaires, quoique correspondant à un dépôt trop rapide, retrouvent ce résultat.

Nous montrons, sur la figure 5.6, Nous montrons, sur la figure 5.6, les trois vues de côté de nos trois sandwiches Au/Ni.

La structure du film d'Au déposé est cohérente pour les sandwiches $Au(001)/5Ni/5Au$ et

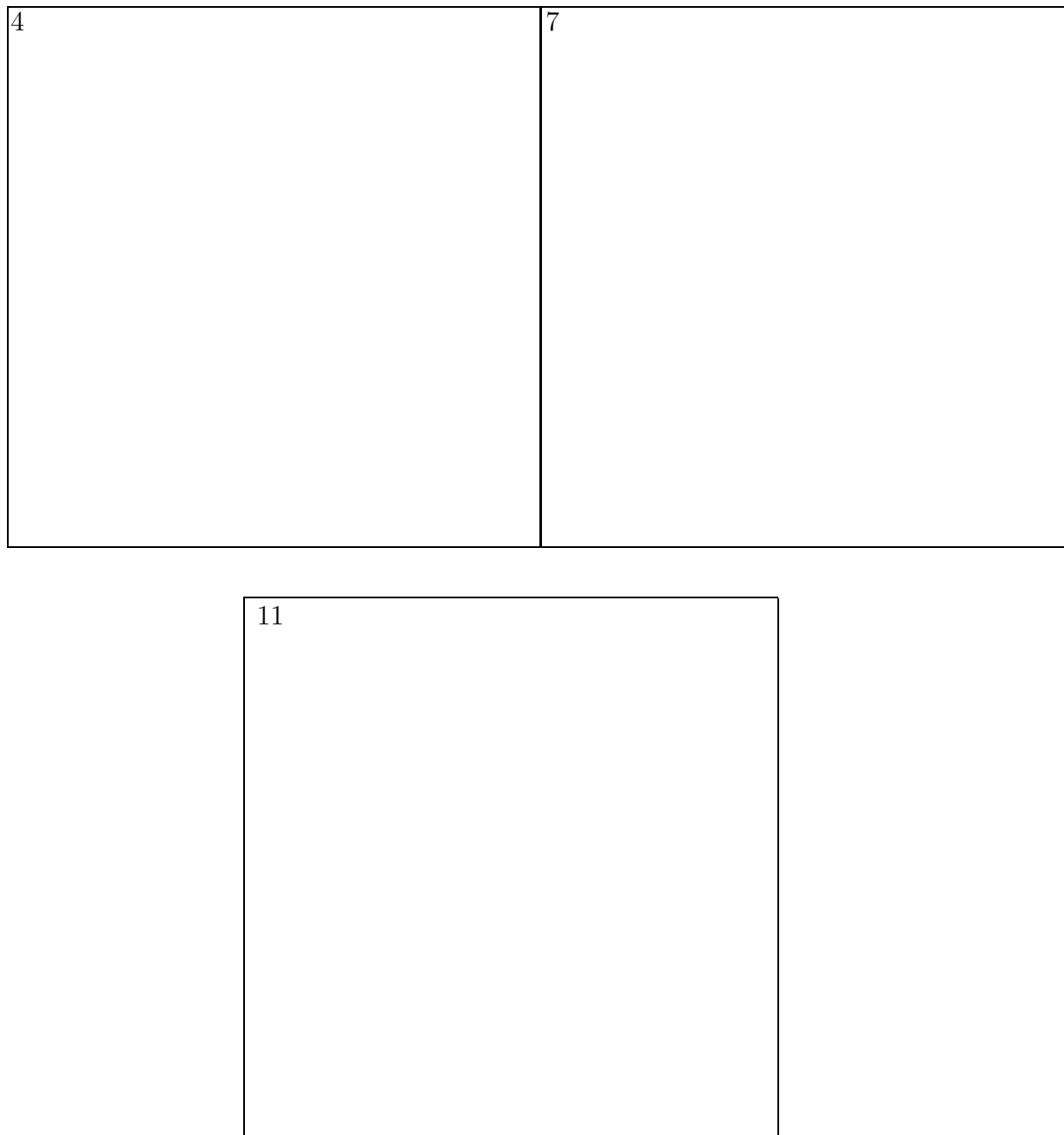


FIG. 5.5: Vues de dessus des trois sandwiches $Au(001)/4Ni/5Au$, $Au(001)/7Ni/5Au$ et $Au(001)/11Ni/5Au$.

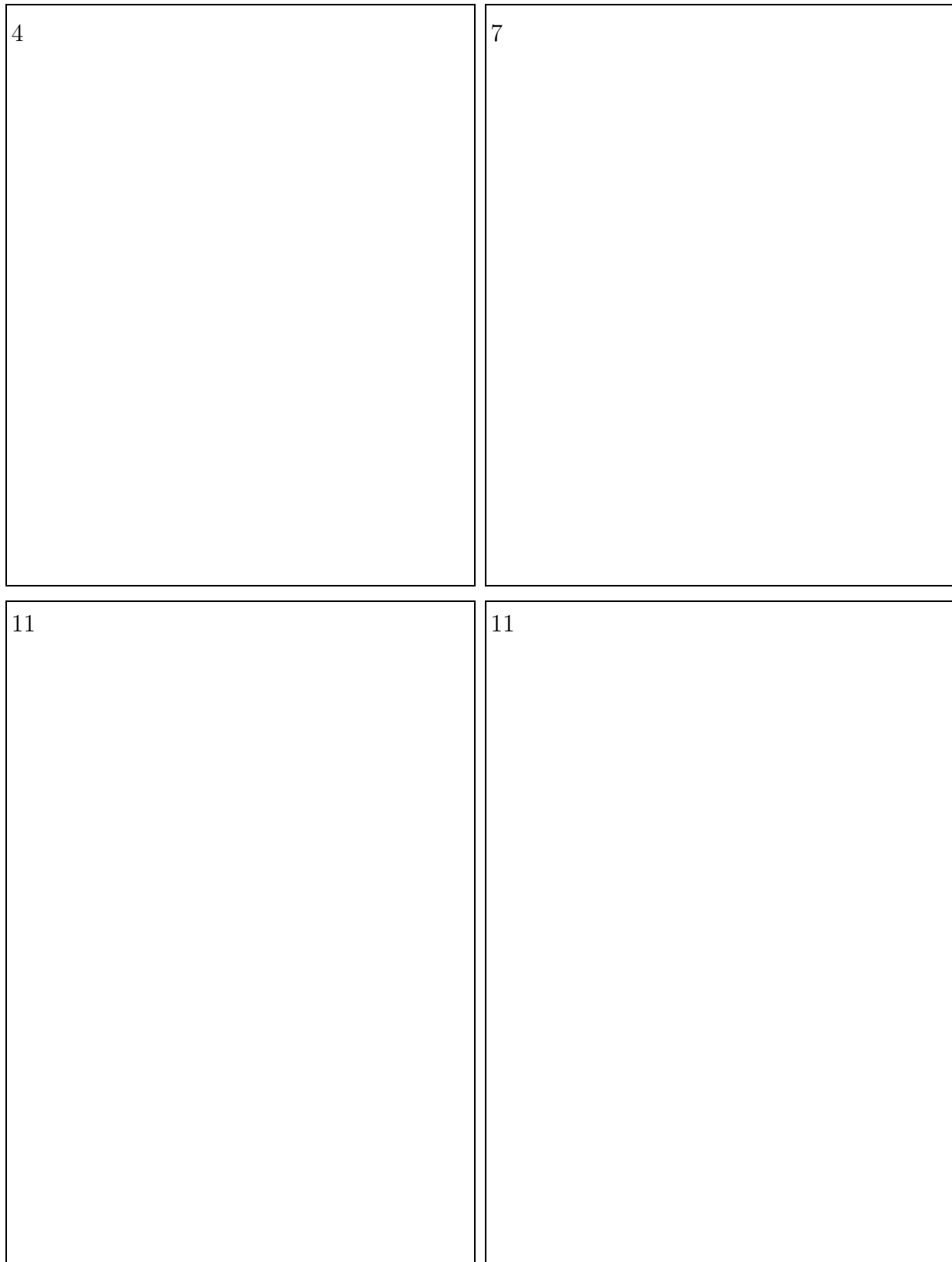


FIG. 5.6: Vues de côté des trois sandwiches $Au(001)/4Ni/5Au$, $Au(001)/7Ni/5Au$ et $Au(001)/11Ni/5Au$.

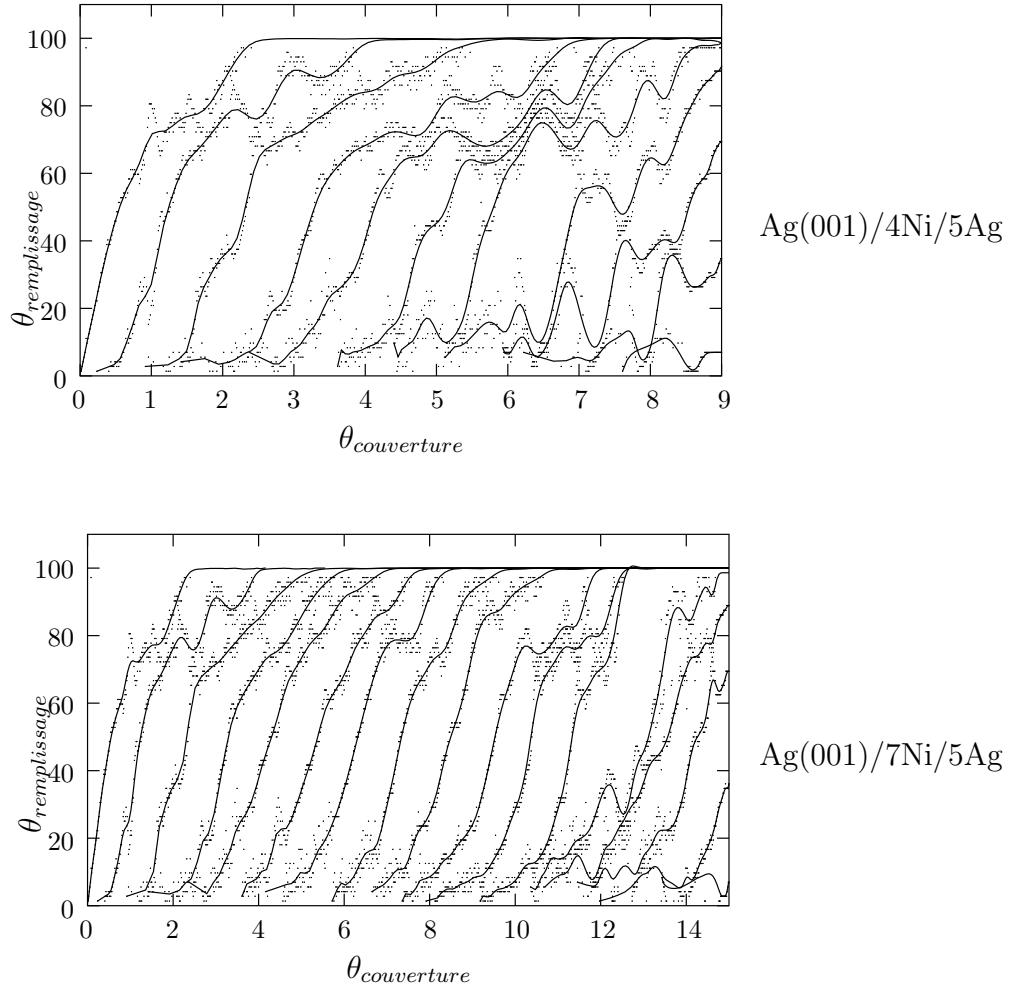


FIG. 5.7: Taux de remplissage des monocouches déposées en fonction du taux de couverture pour la croissance des deux sandwichs $\text{Ag}(001)/4\text{Ni}/5\text{Au}$ et $\text{Ag}(001)/10\text{Ni}/5\text{Ag}$.

$\text{Au}(001)/7\text{Ni}/5\text{Au}$. Sa structure est cfc. Par contre, pour le sandwich $\text{Au}(001)/11\text{Ni}/5\text{Au}$, sa structure est incohérente.

Nous avons vérifié si un trop fort échauffement de ce film ne pouvait pas avoir lieu, entraînant l'apparition d'une structure amorphe. Le film d'Au en surface a une température de l'ordre de 450 K avec en surface des atomes à une température de 550 K. La température de fusion calculée de l'Au est bien au-dessus (880 K). En fait, cette structure n'est pas si incohérente que cela. Si on regarde la deuxième vue de côté, on s'aperçoit que les atomes d'Au forment des rangées atomiques.

Les interfaces Ni/Au observées par MEHR [61], pour des épaisseurs du film de Ni de quelques dizaines de monocouches, ont de nombreux défauts. De plus lors de l'élaboration des multicouches Au/Ni, c'est seulement au bout de quelques dizaines de monocouches que l'image de RHEED est celle d'une surface (001).

5.2.3 Sandwichs Ag(001)/nNi/5Ag

Deux dépôts de 4 et 10 monocouches de Ni recouvertes par cinq monocouches d'Ag ont été simulées. Un atome se déposait toutes les 2 ps.

Taux de remplissage

Nous montrons, sur la figure 5.7, les taux de Nous montrons, sur la figure 5.7, les taux de remplissage de chaque monocouche déposée en fonction du taux de couverture.

Nous avons approximativement les mêmes courbes de croissance que celles des multicouches Au/Ni. La rugosité semble s'étendre sur quatre plans atomiques, avec deux plans remplis environ à 60%. Comme pour l'AuNi, au bout d'une dizaine de monocouches déposées, l'interface semble devenir plus rugueuse. Cependant, le film d'Ag qui recouvre le film de Ni déposé est de structure cfc dont l'interface Ni/Ag est parfaitement cohérente.

Profil chimique

Les profils chimiques des deux sandwichs Ag(001)/4Ni/5Ag et Ag(001)/10Ni/5Ag sont montrés sur la figure 5.8. sur la figure 5.8.

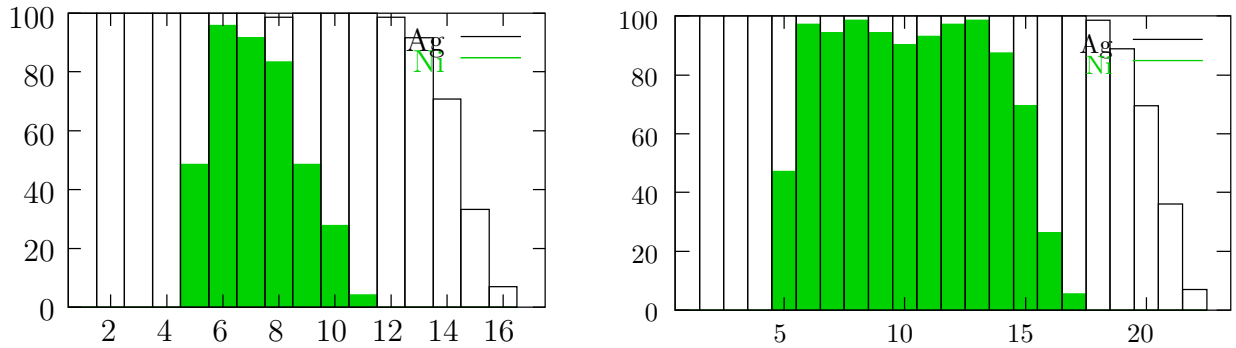


FIG. 5.8: *Profils chimiques des sandwichs Ag(001)/4Ni/5Ag et Ag(001)/10Ni/5Ag obtenus par dynamique moléculaire.*

Le dépôt est encore asymétrique. Toutefois, les atomes d'Ag et de Ni se mélangent moins que lors des dépôts d'Au/Ni. Nous montrons, sur la figure 5.9, le dépôt d'une monocouche de Ni sur un substrat Ag(001).

Les atomes de Ni sont représentés en plus gros et plus foncés que les atomes d'Ag.

La taille de la boîte périodique est ici de 50 Å sur 50 Å. Cette taille nous permet de voir que les atomes de Ni forment des îlots recouverts partiellement par des atomes d'Ag. Les atomes de Ni s'échangent avec des atomes d'Ag de substrat, mais ces deux éléments ne se mélangent pas. Des images de RHEED [119] montrent aussi que le Ni croît sur l'Ag par îlots et que ces îlots coalescent pour une épaisseur de Ni de l'ordre de 3 à 4 monocouches déposées. Néanmoins, notre taille de boîte est insuffisante pour conclure si la croissance du Ni sur l'Ag est laminaire (couche par couche) ou par îlots.

Par rapport au système Au-Ni, les atomes d'Ag sont moins piégés dans les plans de Ni lors de la croissance du film de Ni, alors que le taux de dépôt est 2.5 fois plus rapide que celui des multicouches Au/Ni. Ces plans ont un pourcentage élevé de Ni, supérieur à 95% (voir la figure 5.8).

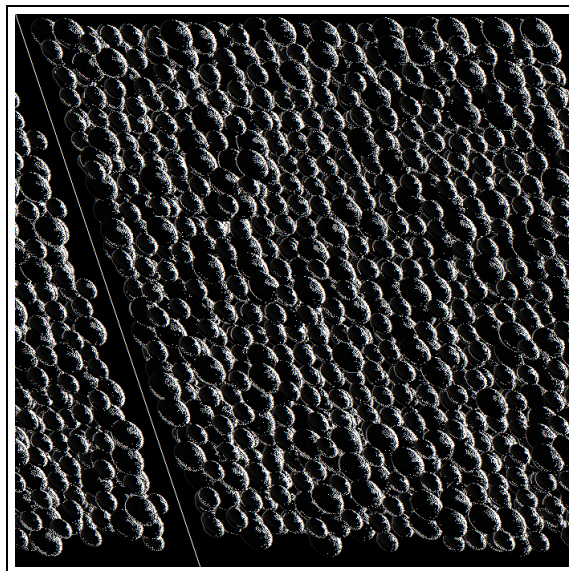


FIG. 5.9: Vue de dessus d'une monocouche de Ni sur Ag(001). Les atomes de Ni sont représentés en plus gros et plus foncés que les atomes d'Ag pour distinguer les îlots formés.

Malgré l'immiscibilité de l'Ag et du Ni, les profils chimiques sont identiques au multicouche Au/Ni. Cependant, la nature de la première interface n'est pas la même pour nos deux systèmes. Dans le cas de l'Au-Ni, nous avons un mélange à l'interface, par contre, pour l'Ag-Ni, l'Ag et le Ni sont séparés formant des amas.

5.2.4 Transformation structurale du Ni

Nous montrons, sur la figure 5.10, quatre vues de dessus du film de Ni sur le substrat d'Ag(001) pour des épaisseurs de 4, 6, 8 et 10 monocouches de Ni.

Nous avons représenté les liaisons entre atomes de Ni inférieures à une distance de 2.8\AA .

Pour quatre monocouches de Ni déposées, le film de Ni est pseudomorphe. Pour six, nous pouvons apercevoir par exemple en haut à gauche, des domaines où le cisaillement commence à apparaître. Pour une épaisseur de huit monocouches, il ne reste plus que quelques zones quadratiques autour d'atomes d'Ag qui sont à l'intérieur ou sur le film de Ni. Enfin, à dix monocouches de Ni, le film est complètement cisailé.

La transition de structure ne se produit pas pour cinq ou six monocouches pour deux raisons principales :

- l'interface avec l'Ag est rugueuse (formation d'îlots de Ni) et le film de Ni n'est pas plat en surface ;
- quelques atomes d'Ag se sont mélangés avec les atomes de Ni..

En surface, nous avons vu que quatre plans ne sont pas complets. Cette rugosité aux interfaces permet aux atomes d'Ag de stabiliser la structure quadratique du Ni plus longtemps. La deuxième raison est liée au mélange de quelques pour cent d'atomes d'Ag qui provoque des impuretés dans le dépôt de Ni et donc des zones où le cisaillement est bloqué.

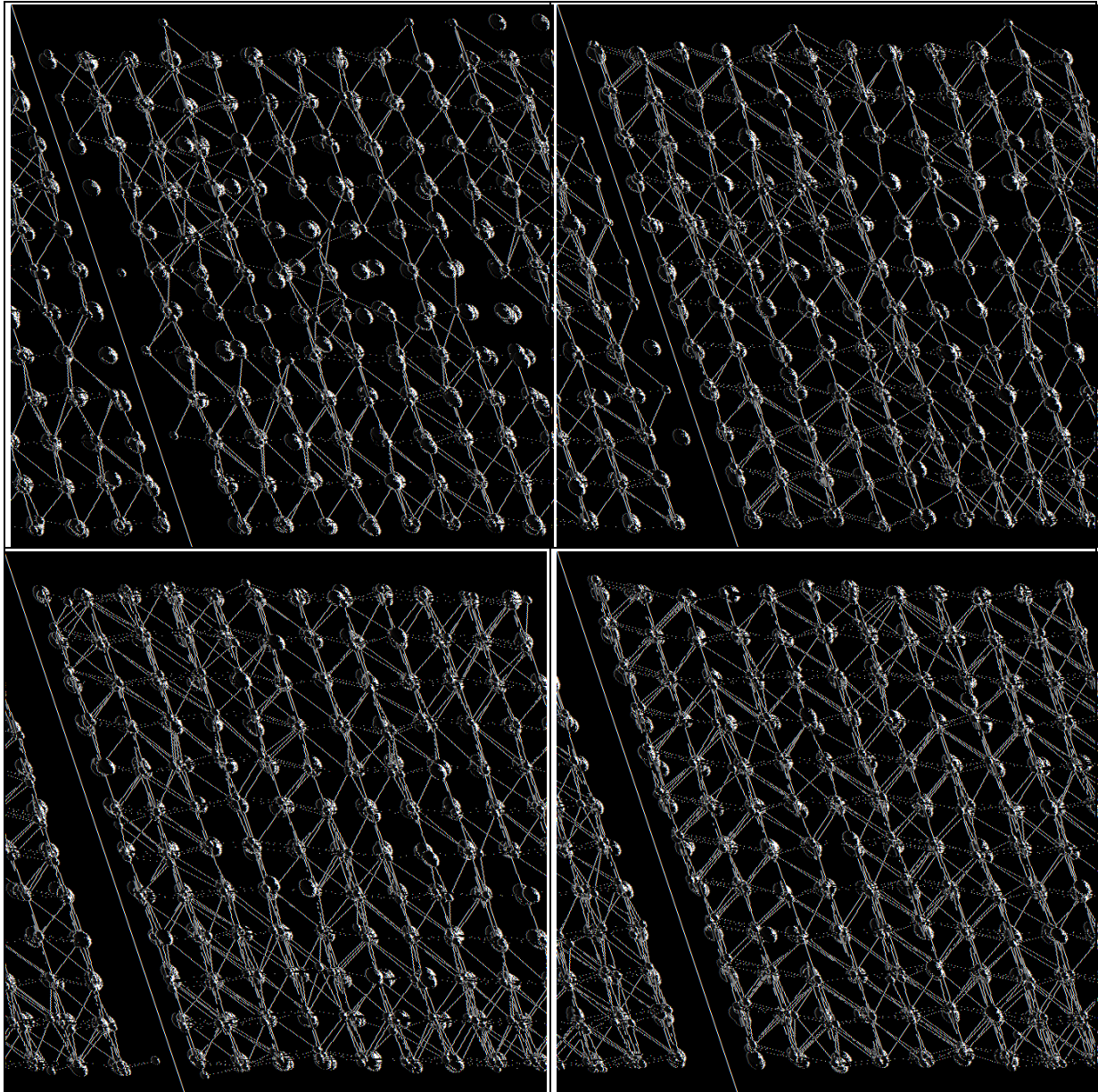


FIG. 5.10: *Quatre vues de dessus du film de Ni sur le substrat d'Ag(001) pour des épaisseurs de 4, 6, 8 et 10 monocouches de Ni.*

5.2.5 Sandwich Au(001)/4Co/5Au

Pour le système Au/Co, un seul dépôt d'un sandwich Au(001)/4Co/5Au a été réalisé. Un atome se déposait toutes les 2 ps.

Taux de remplissage

Nous montrons, sur la figure 5.11, les taux de Nous montrons, sur la figure 5.11, les taux de remplissage de chaque monocouche déposée en fonction du taux de couverture.

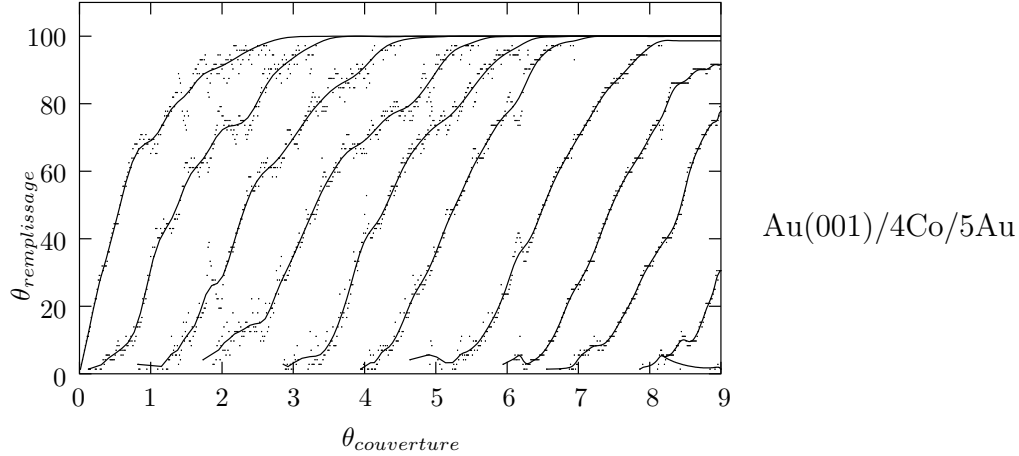


FIG. 5.11: Taux de remplissage des monocouches déposées en fonction du taux de couverture pour la croissance du sandwich Au(001)/4Co/5Au.

Les courbes n'ont pas la même allure que celles des deux autres systèmes. En effet, les courbes sont nettement plus séparées. On peut parler de croissance «couche par couche» avec cependant une rugosité de deux plans. En qualifiant notre dépôt de croissance «couche par couche», nous voulons juste montrer que le taux de remplissage pour un plan atomique est régulier : chaque courbe est parallèle à ses deux voisines.

Profil chimique

Nous montrons, sur la figure 5.12, le profil chimique du Nous montrons, sur la figure 5.12, le profil chimique du sandwich Au(001)/4Co/5Au.

Le taux de remplissage des atomes de Ni est de 90%, voire légèrement inférieur à celui du dépôt de Au(001)/4Ni/5Au. Ceci est cohérent avec les énergies de formation des alliages désordonnés que nous avons calculées dans le chapitre 1 p. 1.13. p. 1.13. L'AuCo a l'énergie de formation la plus basse pour notre potentiel. Nos dépôts reflètent cette tendance avec un mélange plus accru pour ce composé. Cependant, le profil est moins étendu que pour l'Au/Ni et l'AgNi et pratiquement symétrique. Cette particularité est à relier à la croissance couche par couche. La deuxième interface Co/Au est moins rugueuse que les interfaces Ni/Au et Ni/Ag pour les deux autres systèmes. Les atomes d'Au, en se déposant, remplissent les deux plans de Co sans échange atomique. Nous avons alors un deuxième profil moins étendu que dans le cas de l'Au/Ni ou de l'Ag/Ni.

Nous montrons, sur la figure 5.13, Nous montrons, sur la figure 5.13, la courbe de distortion expérimentale (MEHR – BAYLE [61]) et calculée d'un sandwich Au(001)/4Co/5Au .

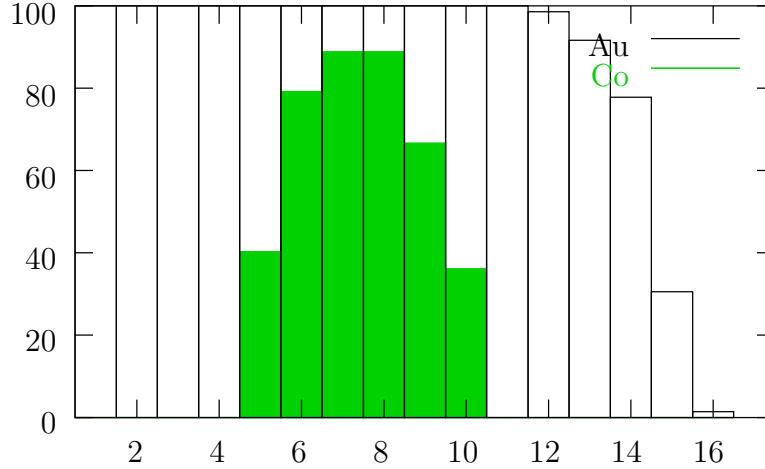


FIG. 5.12: Profil chimique du sandwich $\text{Au}(001)/4\text{Co}/5\text{Au}$ obtenu par dynamique moléculaire.

Comme dans le cas de l' Au/Ni , nous obtenons une distortion de réseau plus importante que celle mesurée par microscopie électronique.

Le désaccord est ici important, atteignant 100%. Toutefois, nous avons la même largeur de profil. Il semble d'après la courbe de distortion de l' Au/Ni (figure 5.4), que la microscopie électronique (figure 5.4), que la microscopie électronique sous-estime les distortions, alors que notre potentiel les sur-estime.

Co quadratique

Pour un dépôt de quatre monocouches de Co, le Co reste quadratique. Nous montrons, sur la figure 5.14, une vue de dessus du film de Co seul et une vue de côté du sandwich $\text{Au}(001)/4\text{Co}/5\text{Au}$.

5.2.6 Conclusion

Nos dépôts par dynamique moléculaire nous permettent de nous affranchir de l'hypothèse des interfaces franches, et de prendre en compte la cinétique de croissance de nos trois systèmes.

Malheureusement, nos taux de dépôts sont irréalistes : ils sont dix milliards de fois plus importants que lors d'une épitaxie par jets moléculaires. Nous pensons, cependant, que nos dépôts sont une bonne indication des phénomènes se déroulant lors de la croissance.

Pour pouvoir étudier ces phénomènes et leurs taux d'apparition lors de la croissance, nous calculons les énergies d'activation de quelques processus. Nous comparons ensuite ces énergies pour trouver les phénomènes prépondérants qui se déroulent lors de la croissance des multicouches.

5.3 Énergies d'activation

La relaxation numérique permet de trouver les minima locaux d'énergie de nos systèmes. Elle localise les minima dans l'espace des phases. La dynamique moléculaire, quant à elle,

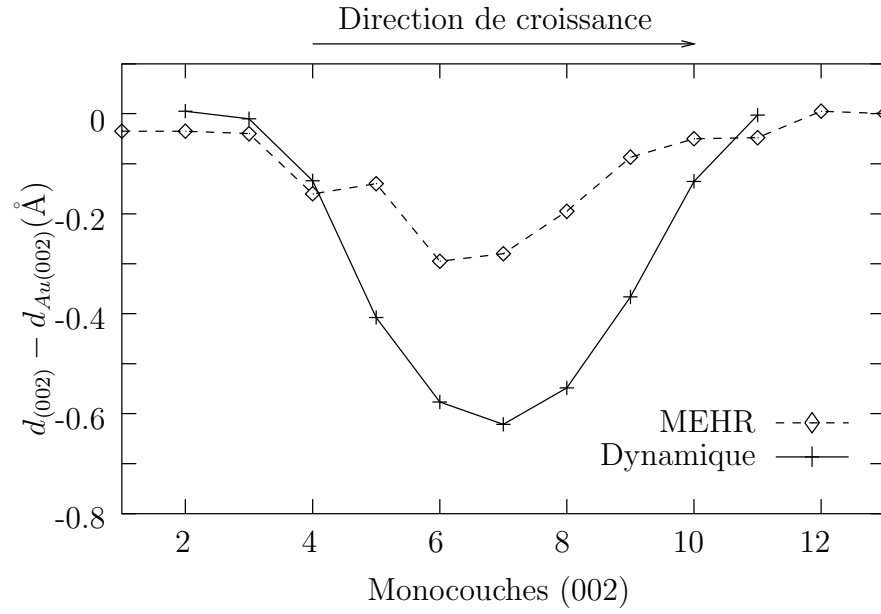


FIG. 5.13: Courbe expérimentale (MEHR – Bayle [61]) et simulée par dynamique moléculaire de la distortion en \AA d'un sandwich $\text{Au}(001)/4\text{Co}/5\text{Au}$.

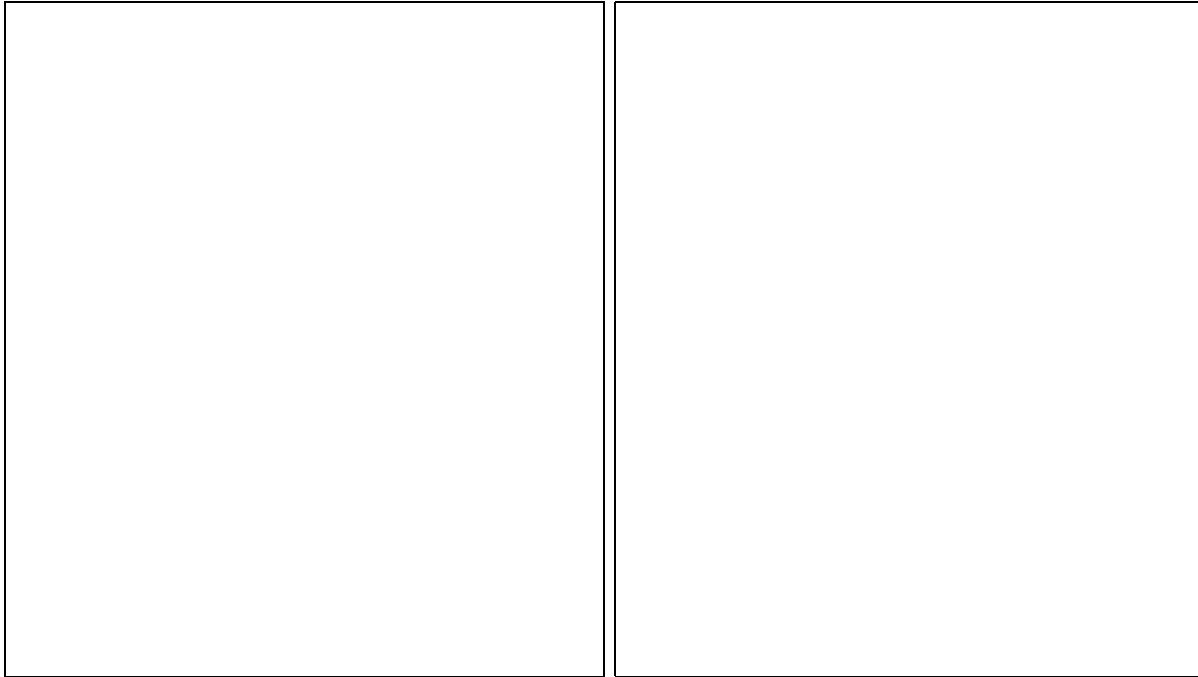


FIG. 5.14: Vues de dessus du film de Co seul et de côté du sandwich $\text{Au}(001)/4\text{Co}/5\text{Au}$.

simule les équations de NEWTON en fonction du temps. Elle calcule des trajectoires dans l'espace des phases. À basse température, ces trajectoires passent d'un minimum local à un autre par le point col reliant ces deux minima (voir la figure 5.16). (voir la figure 5.16).

La différence d'énergie entre le point col et la configuration initiale E_a s'appelle l'énergie de barrière ou énergie d'activation (figure 5.15). (figure 5.15).

Dans cette partie, nous donnons les principes de l'algorithme d'ULITSKY-ELBER[120] qui permet, connaissant les deux minima (configurations initiale et finale), de calculer le chemin d'énergie minimale. Ce chemin relie les deux configurations initiale et finale, et a l'énergie moyenne la plus basse sur tout le chemin pour tous les chemins possibles entre les deux minima.

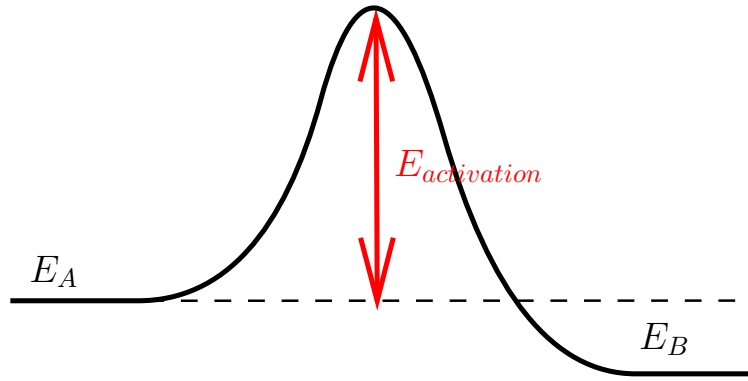


FIG. 5.15: Définition de l'énergie d'activation dans la théorie de la transition d'état.

Puis, nous calculerons les énergies d'activation de quelques processus de diffusion qui nous permettront de déterminer les processus prépondérants. L'idée est d'utiliser la même démarche que ZHANG et al. [121, 122, 123]. Ils se sont servis des énergies d'activation pour caractériser les mécanismes cinétiques prépondérants lors de la croissance du Si.

5.3.1 Algorithme d'Ulitsky-Elber

Dans la théorie de la transition d'état [124], la probabilité de transition entre deux configurations à une température T s'écrit :

$$\mathcal{P}_{A \rightarrow B} \propto \exp \left(-\frac{E_a}{k_B T} \right) \quad (5.1)$$

Cette probabilité dépend exponentiellement de l'énergie de barrière E_a . Elle varie donc de façon rapide en fonction de l'énergie.

Pour donner une idée de cette variation, nous donnons, dans le tableau 5.1, le nombre de sauts par atome et par tableau 5.1, le nombre de sauts par atome et par seconde à température ambiante en fonction de l'énergie d'activation. Nous prenons un préfacteur de l'ordre de 10^{-3} et une fréquence de saut ν de l'ordre de 10^{13} Hz.

Le préfacteur pour tous les processus physiques de diffusion ou autres est de l'ordre de $10^{-2} - 10^{-3}$. La comparaison des énergies d'activation de deux processus suffit pour savoir quel est le processus prépondérant. La fréquence de saut ν est prise de l'ordre des fréquences moyennes des phonons ($\approx 10^{13}$ Hz). La détermination du point-col a été utilisé au départ en chimie, pour calculer la cinétique d'une réaction chimique en connaissant l'état de départ et

E_a	$\exp(-E_a/k_B T)$	Sauts/atome/s
0.01	0.67	$5 \cdot 10^9$
0.1	0.02	$2 \cdot 10^8$
0.2	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^6$
0.3	$6 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^4$
0.5	$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^1$
0.6	$4 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-1}$
0.8	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-4}$
1.0	$4 \cdot 10^{-18}$	$4 \cdot 10^{-8}$
1.5	$9 \cdot 10^{-27}$	$9 \cdot 10^{-17}$
2.0	$2 \cdot 10^{-35}$	$2 \cdot 10^{-25}$

TAB. 5.1: *Nombre de sauts par atome/s en fonction de l'énergie d'activation en eV.*

l'état d'arrivée. Pour chercher ce point-col, différents algorithmes ont été développés, qui ont besoin le plus souvent du calcul des dérivées secondes. On trouvera, dans l'article de revue de CZERMINSKI et ELBER [125], une description complète de ces différents algorithmes.

Chemin d'énergie minimale

L'algorithme d'ULITSKY-ELBER permet de calculer l'énergie d'activation, mais aussi le chemin d'énergie minimale, sans avoir recours aux dérivées secondes. Nous représentons, sur la figure 5.16, un schéma du chemin d'énergie minimale. À deux dimensions, l'altitude peut représenter la valeur de l'énergie en tout point.

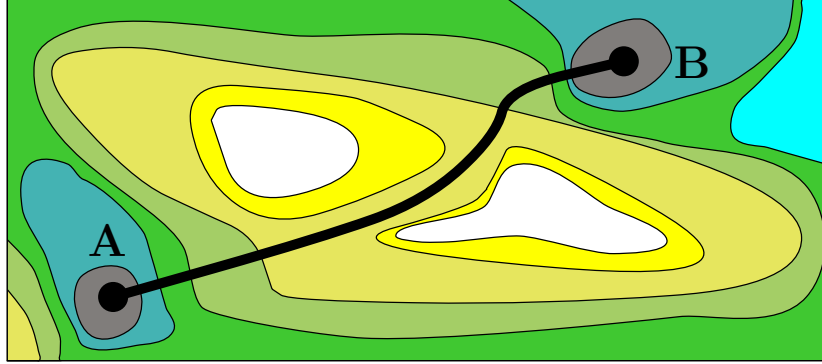


FIG. 5.16: Schéma du chemin minimisant l'énergie moyenne calculée sur le chemin allant de la configuration A vers la configuration B.

Le chemin partant de A et arrivant en B qui minimise l'énergie est le chemin passant par le point col. Il est perpendiculaire à toutes les lignes de niveau, c.-à-d. que la variation de l'énergie perpendiculairement au chemin est nulle en tout point de ce chemin. L'algorithme utilise cette dernière propriété.

Pour un système de N particules, l'énergie du système dépend des coordonnées de tous les atomes :

$$E_{\text{système}} = E(\{\vec{r}\}) = E(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (5.2)$$

Le point col doit être déterminé dans un espace à $3N - 6$ coordonnées (les $3N$ degrés de liberté du système moins les six degrés de liberté correspondant aux degrés de translation et de rotation du système) : en effet, l'énergie potentielle du système est une grandeur invariante par translation et par rotation du système entier.

Ce chemin d'énergie minimale est alors le chemin qui minimise l'énergie potentielle moyenne calculée le long de ce chemin, dans l'ensemble des chemins allant de A vers B :

$$E_{\text{chemin}} = \min \left[\frac{\int_A^B E(\{\vec{r}\}) dl}{\int_A^B dl} \right] \quad (5.3)$$

Les points A et B sont des configurations. Par exemple, A peut être un adatome de Ni sur un substrat d'Au (voir figure 2.9 vue a) et B l'atome de nickel enterré (voir figure 2.9 vue a) et B l'atome de nickel enterré dans le premier plan d'Au en surface (figure 2.9 vue b). (figure 2.9 vue b).

Explication de l'algorithme

L'algorithme d'ULITSKY-ELBER est basé sur la discrétisation du chemin par un nombre M de points $\{\vec{r}_k\}_{k=1,M}$ (voir la figure 5.18). (voir la figure 5.18). Chaque point est une

copie du système complet (c'est un point dans l'espace des phases à $3N$ dimensions). L'idée fondamentale est d'utiliser le principe de la relaxation numérique (figure 5.17) pour chaque point définissant (figure 5.17) pour chaque point définissant le chemin.

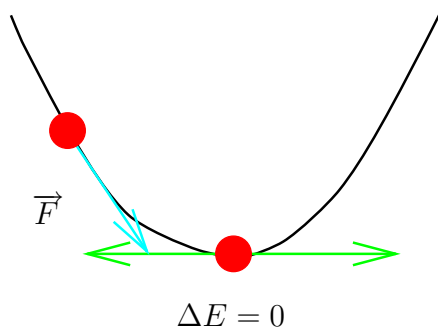


FIG. 5.17: Schéma montrant le principe de la relaxation numérique selon le gradient \vec{F} .

Dans notre cas, cependant, nous minimisons l'énergie potentielle selon la direction perpendiculaire au chemin.

Le chemin initial est la droite qui relie les deux points extrêmes du chemin. On calcule le vecteur unité \vec{s}_k donnant la direction du chemin au point \vec{r}_k , dont la formule est discutée plus loin.

Pour chaque point \vec{r}_k , on effectue un pas de descente selon le gradient d'énergie projeté perpendiculairement à \vec{s}_k :

$$\nabla E_{\perp} = \nabla E - (\nabla E \cdot \vec{s}_k) \vec{s}_k \quad (5.4)$$

Ce pas de minimisation est simultanément effectué aux M points du chemin (voir la figure 5.18). chemin (voir la figure 5.18).

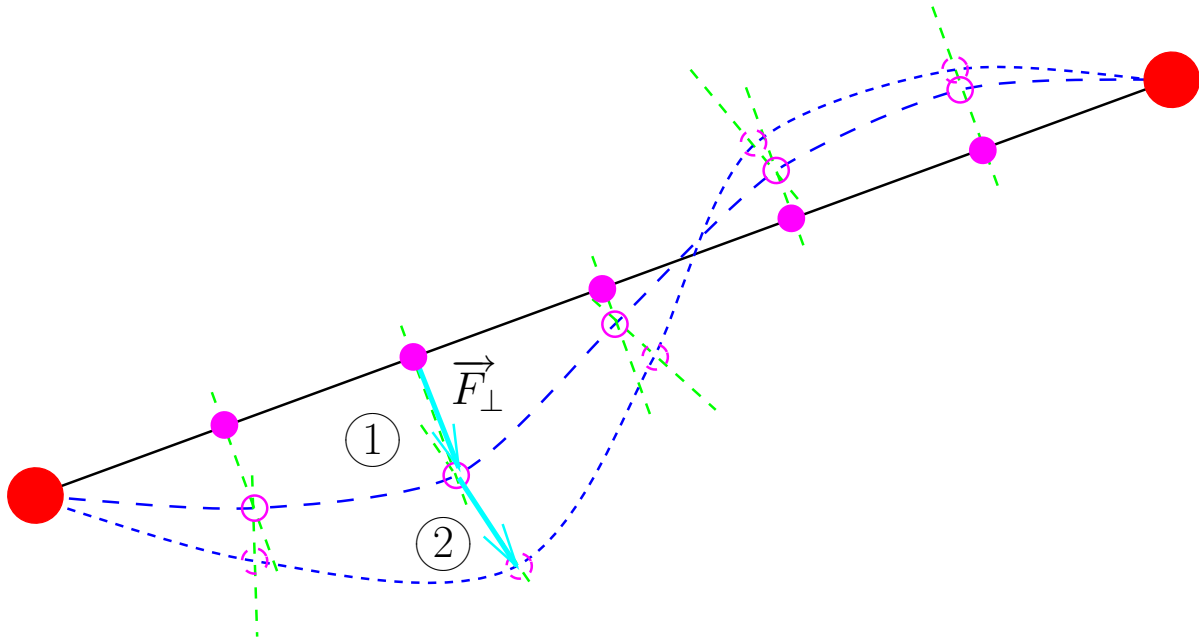


FIG. 5.18: Schéma montrant le principe de calcul du chemin d'énergie minimale selon la direction perpendiculaire au chemin. Deux itérations sont représentées.

On itère le processus en calculant de nouveau les directions \vec{s}_k . La minimisation s'arrête, lorsque $\nabla E_{\perp} = 0$.

Ainsi, l'énergie de chaque point est minimisée dans toutes les directions, excepté dans la direction du chemin défini par \vec{s}_k .

Si les points $\{\vec{r}_k\}_{k=1,M}$ sont assez proches les uns des autres, \vec{s}_k peut être calculé par :

$$\vec{s}_k = \frac{\vec{r}_{k+1} - \vec{r}_{k-1}}{\|\vec{r}_{k+1} - \vec{r}_{k-1}\|} \quad (5.5)$$

En minimisant seulement selon la direction perpendiculaire à \vec{s}_k , on oblige le point à rester sur le chemin. On enlève un seul degré de liberté au point selon la direction \vec{s}_k .

Améliorations apportées

En fait, nous avons amélioré cet algorithme pour définir \vec{s}_k en utilisant une autre relation que 5.5. en utilisant une autre relation que 5.5. Nous avons utilisé des fonctions d'interpolations cubiques («spline») pour avoir des directions \vec{s}_k plus correctes. Moins de pas sont alors nécessaires pour discrétiser le chemin, et la convergence est plus rapide.

Cet algorithme permet d'utiliser un programme de relaxation classique en l'adaptant rapidement. Il suffit, pour cela, de modifier le calcul de la liste des voisins pour calculer simultanément en tous les points l'énergie et les forces. Une routine est incorporée pour calculer les directions \vec{s}_k . Puis, on minimise l'énergie, selon la direction de la force perpendiculaire au chemin.

De plus, nous avons utilisé la méthode du gradient conjugué [8] pour minimiser plus rapidement l'énergie du chemin.

Comme nous l'avons déjà mentionné, nous prenons comme chemin initial la ligne droite. En fait, pour permettre au programme de briser une symétrie spontanément, nous introduisons une légère perturbation tirée aléatoirement sur la position des points par rapport à leur position sur la ligne droite reliant la configuration initiale à la configuration finale.

Sans cette petite astuce, les énergies d'activation, pour le mécanisme d'auto-diffusion au-dessus d'un atome par exemple, seraient faussées : le programme fournirait en effet une énergie plus haute en voulant garder le mouvement des voisins symétriques par rapport au saut de l'adatome.

En augmentant le nombre de points discrétisant le chemin, nous avons bien vérifié que la valeur de l'énergie d'activation convergeait.

Pour résumer, cet algorithme calcule le chemin d'énergie minimale dans l'espace des phases à $3N$ dimensions. L'algorithme classique [124], au contraire, est beaucoup moins flexible. Par exemple, pour l'énergie de barrière de la diffusion d'un adatome, la position verticale de l'adatome est fixée, et les autres degrés de liberté du système sont relaxés. Cet algorithme ne permet pas de calculer l'énergie du point-col reliant deux configurations quelconques.

Par contre, l'algorithme d'ULITSKY-ELBER permet de calculer les énergies d'activation de mouvements collectifs, comme le glissement d'une dislocation, ou bien la rotation d'un grain sous le champ de contrainte. Nous avons utilisé l'algorithme d'ULITSKY-ELBER[120] pour cette raison.

Nous allons maintenant calculer différentes énergies de barrière intéressantes pour les systèmes que nous étudions, notamment pour la croissance des multicouches.

Nous commencerons par calculer l'énergie de migration de lacune dans les trois métaux cfc. Cette énergie intervient lors du processus de diffusion.

- Ensuite, nous calculerons les énergies de barrière de processus se déroulant en surface :
- Énergies d’auto-diffusion de l’Ag, de l’Au et du Ni sur la surface (100) pour trois types de diffusion.
 - Énergies des mécanismes d’échange d’un adatome de Ni sur Au(001), de Ni sur Ag(001) et de Co sur Au(001). Nous comparerons ces énergies avec les énergies de diffusion des adatoms sur leurs substrats respectifs.
 - Énergies des mécanismes d’échange d’un adatome d’Ag ou d’Au sur une surface de Ni(110).

5.3.2 Migration de lacune

Nous donnons, dans le tableau 5.2, les énergies de migration de lacune des trois métaux cfc en eV calculées par notre potentiel et par un potentiel EAM [126]. Nous comparons ces valeurs calculées aux valeurs expérimentales (FLYNN [127, 128]).

Atome	Cal.	EAM	Exp.
Ag	0.66	0.77	0.82
Au	0.66	0.65	0.83
Ni	0.88	1.10	1.30

TAB. 5.2: *Énergies de migration de lacune en eV calculées par notre potentiel et par EAM [126] dans l’Ag, l’Au et le Ni. Les valeurs expérimentales sont de Flynn [127, 128].*

Nous ne traitons pas ici le cas du Co. La diffusion dans les métaux hcp est anisotrope. Il y a deux coefficients de diffusion D_{\parallel} et D_{\perp} pour la diffusion parallèle et perpendiculaire à l’axe (0001) du cristal.

Toutes nos valeurs sont nettement en dessous des valeurs expérimentales, ce qui est le cas aussi pour les valeurs calculées par le potentiel EAM. Ce dernier trouve en effet des valeurs proches des nôtres sauf pour le Ni, où notre erreur atteint 30%. Notre potentiel sous-estime donc considérablement ces valeurs.

Ainsi, en cours de croissance, si une lacune se forme, elle sera difficilement piégée, car elle diffuse rapidement vers la surface. Nous n’avons d’ailleurs, jamais observé, lors des simulations par dynamique moléculaire, de lacune restant piégée très longtemps dans une monocouche loin de la surface.

5.3.3 Auto-diffusion sur la surface (001)

La croissance d’une multicouche est gouvernée par deux paramètres :

- Le taux de dépôt donné par le flux d’adatoms F arrivant à la surface indique quel est l’apport de nouveaux adatoms par unité de temps.
- Le taux de diffusion donné par la constante de diffusion D_S en surface renseigne sur le mouvement de ces adatoms par unité de temps en surface.

C’est le rapport de ces deux grandeurs qui permet dans de nombreuses théories, de déterminer le type de croissance et la taille des îlots formés lors du dépôt (voir le livre de J. VILLAIN et A. PIMPINELLI [129]).

Cette constante de diffusion dépend de la température selon une loi d'ARRHÉNIUS :

$$D_S = D_S^0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (5.6)$$

où D_S^0 est un préfacteur dépendant peu de la température (pourvu que l'on ne soit pas trop près du point de fusion), et où E_a est l'énergie d'activation associée au processus.

Nous allons dans cette partie nous intéresser aux énergies d'activation d'auto-diffusion de l'Ag, de l'Au et du Ni sur la surface (001).

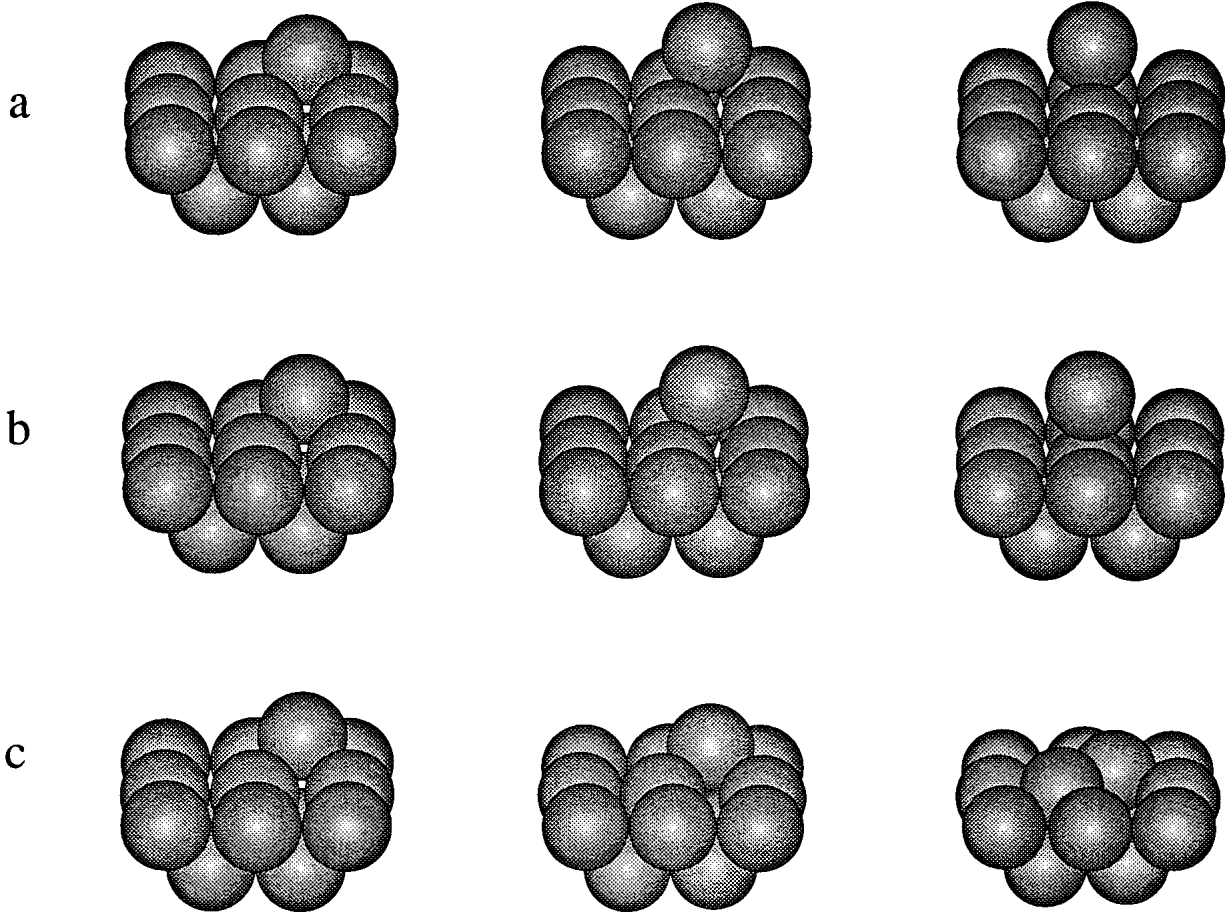


FIG. 5.19: Vues des trois mécanismes d'auto-diffusion sur la surface (100) de l'état initial à l'état de transition : a) saut entre deux atomes ; b) saut au-dessus du voisin ; c) échange atomique. Extrait de Perkins et al. [64].

L'auto-diffusion sur la surface (001) peut se dérouler selon deux mécanismes, plus un troisième moins probable. Nous montrons, sur la figure 5.19, ces trois mécanismes de diffusion de l'état initial à l'état de transition :

- Le saut entre deux atomes voisins (diffusion par un pont) est le mécanisme de diffusion le plus classique (vue a de la figure 5.19).
- Le saut au-dessus d'un voisin (vue b).
- Le mécanisme d'échange d'un adatome avec un atome du premier plan de la surface (vue c). Ce mécanisme a été observé expérimentalement sur les surfaces de Pt(001) (KELLOG et FEIBELMAN [66]) et d'Ir(001) (CHEN et TSONG [67]).

Les deux premiers mécanismes ont des énergies d'activation assez semblables qui dépendent de la nature des matériaux. De nombreuses études de simulations numériques [130, 131, 132] ont porté sur le calcul des énergies d'activation de ces trois processus de diffusion pour prédire quel était le mécanisme prépondérant sur divers métaux. Les potentiels utilisés étaient ceux l'EAM ou de SUTTON-CHEN [133].

Dans le tableau 5.3, nous donnons les énergies d'activation calculées avec notre potentiel et nous les comparons aux énergies d'activation calculées par un potentiel EAM (LIU et al. [131]) et par la méthode du milieu effectif corrigé (PERKINS et DEPRISTO [64]).

Atome	Type	Cal.	EAM[131]	CEM[64]	Exp.
Ag	Pont	0.47	0.48	0.41	
	Échange	0.54	0.75	0.58	
	Dessus	0.81		0.66	
Au	Pont	0.52	0.64	0.72	
	Échange	0.31	0.30		
	Dessus	0.97			
Ni	Pont	0.57	0.63	0.68	0.63[134]
	Échange	0.73	0.93	0.65	
	Dessus	0.96		1.15	

TAB. 5.3: *Énergies d'auto-diffusion du saut classique et du mécanisme d'échange atomique sur la surface (001) en eV pour l'Ag, l'Au et le Ni . Ces valeurs sont comparées à celles calculées par EAM (Liu et al. [131]), et par CEM (Perkins[64]). La valeur expérimentale pour le nickel provient de l'article de Tung et Graham [134].*

La méthode du milieu effectif corrigé (CEM) (JACOBSEN et al. [135], SINNOTT et al. [136]) part de l'idée simple que l'énergie totale d'un atome donné est déterminée par les effets des atomes environnants. Par rapport à la méthode de l'atome entouré (EAM), cette méthode est plus complexe, car elle essaye d'inclure les effets d'échange et de corrélation. Cependant, le calcul reste non auto-consistant. Cette méthode semble donner de bons résultats pour tous les problèmes de surface (énergie, relaxations).

Nous donnons aussi la valeur expérimentale de diffusion du Ni (TUNG et GRAHAM [134]). Cette valeur a été trouvée par microscopie à effet de champ.

Dans l'état de transition, pour le troisième mécanisme, l'adatom n'a pratiquement plus qu'un voisin ; l'énergie d'activation est donc plus forte que celles des deux autres mécanismes.

Les valeurs des énergies d'activation pour le saut par pont sont à peu près identiques dans les trois méthodes. Ces valeurs, pour le Ni, sont très proches de la valeur expérimentale.

Par contre, les énergies d'activation pour le mécanisme d'échange sont différentes des résultats de l'EAM et de la CEM. Nous pensons que ceci provient de la méthode de détermination des énergies d'activation. En effet, le mécanisme d'échange est un mouvement collectif entre les deux atomes qui s'échangent.

L'algorithme d'ULITSKY-ELBER déterminant le chemin d'énergie minimale dans l'espace des phases est parfaitement adapté pour ce genre de processus. L'algorithme utilisé dans l'article de LIU et al. [131] est par contre le suivant : l'adatom est bougé pas à pas du

site initial au site final, en permettant aux autres atomes de relaxer complètement vers le minimum d'énergie le long des $3N - 1$ coordonnées à chaque pas.

D'après le tableau 5.3, il semble que le D'après le tableau 5.3, il semble que le mécanisme d'échange soit favorable uniquement pour l'Au, et que le mécanisme de diffusion par saut soit favorable pour l'Ag et le Ni. Notons cependant que la CEM trouve que le mécanisme d'échange est favorable aussi pour le Ni.

5.3.4 Mécanismes d'échange du Ni sur Ag(001), Au(001) et du Co sur Au(001)

Les énergies de barrière qui nous intéressent le plus sont les énergies de diffusion d'un adatome de Ni sur un substrat d'Au, d'un adatome de Ni sur un substrat d'Ag et d'un adatome de Co sur un substrat d'Au.

Dans le tableau 5.4, nous comparons les énergies de Dans le tableau 5.4, nous comparons les énergies de diffusion par échange avec les énergies de diffusion dues au saut de l'adatome sur la surface du substrat.

Dans le cas du mécanisme d'échange, les énergies des états de départ et d'arrivée ne sont pas identiques. Le système gagne de l'énergie en enterrant l'adatome dans le premier plan du substrat. Ce gain en énergie est à peu près similaire pour chacun des trois systèmes considérés.

Pour la diffusion d'un adatome par le mécanisme d'échange, nous avons deux énergies d'activation :

1. pour l'échange de l'adatome avec un atome de surface ;
2. pour l'échange de cet adatome incorporé avec un autre adatome de même nature que le substrat.

Substrat	Adatome	E_a	Gain	Saut
Ag(001)	Ni	0.28	-0.17	0.72
Au(001)	Ni	0.20	-0.22	0.73
Au(001)	Co	0.18	-0.23	0.77

TAB. 5.4: Énergies d'activation et du gain en eV des mécanismes d'échange sur la surface (001) d'un adatome de Ni sur Ag, de Ni sur Au et de Co sur Au. Nous les comparons aux énergies de diffusion par saut.

Par exemple, dans le cas d'un adatome de Co sur Au(001), nous avons comme valeurs d'énergies de barrière 0.18 et 0.41. La valeur la plus haute donne l'énergie d'activation du processus de diffusion. En effet, le mécanisme d'énergie la plus basse se fait presque «instantanément» par rapport à l'autre mécanisme.

L'Ag-Ni, qui est le système le plus immiscible, a la plus haute énergie d'activation et le gain le plus faible. Cependant, l'échange atomique est le processus de diffusion le plus favorable par rapport au saut classique de l'adatome. Ceci est encore plus vrai pour les deux autres systèmes.

Si nous nous référons au tableau 5.1, nous pouvons Si nous nous référons au tableau 5.1, nous pouvons noter qu'il y a environ un saut classique d'adatome (0.70 eV) pour 100 à 1000 processus de diffusion par échange (0.50 eV).

5.3.5 Mécanismes d'échange d'un adatome d'Ag ou d'Au sur la surface Ni(110)

Les processus décrits dans la partie précédente sont valables pour la première interface de nos multicouches. Pour la deuxième interface, lorsque le nombre de monocouches déposées de Ni devient important, il est intéressant de regarder la diffusion d'un adatome d'Au ou d'Ag sur un substrat de Ni(110) (voir tableau 5.5). (voir tableau 5.5).

Nous voyons que le gain en énergie est positif : le mécanisme d'échange n'est pas favorable pour le système. Toutefois, l'énergie d'activation n'est pas très haute. Il y a environ un mécanisme d'échange par atome toutes les 10 secondes. Ce taux est beaucoup plus faible (de l'ordre d'un facteur 100) que celui d'un échange entre un atome de Ni avec un atome d'Ag ou d'Au du substrat.

Pour des taux de dépôts lents, toutefois, des alliages d'AuNi en surface ont été observés (NIELSEN et al. [137, 138]). Puis, lorsque le taux de couverture est supérieur à 0.4 monocouches d'Au, des chaînes de dimères ou de trimères d'Au se forment. Ceci montre que les mécanismes régissant les croissances sont très complexes : la connaissance des énergies de surface ne suffit pas.

Adatome	E_a	Gain	Saut
Ag	0.59	0.30	0.26
Au	0.56	0.20	0.34

TAB. 5.5: *Énergies d'activation et de gain en eV des mécanismes d'échange d'un adatome d'Ag ou d'Au sur la surface Ni(110). Nous les comparons aux énergies de diffusion par saut.*

Cependant, pour des taux de dépôts supérieurs à une monocouche toutes les dix secondes, on peut s'attendre à ce que l'Au se mélange très peu avec le Ni. On peut donc raisonnablement penser que notre hypothèse émise au chapitre 2 p. 2.4.2 chapitre 2 p. 2.4.2 chapitre 2 p. 2.4.2 (l'Au recouvre le film de Ni sans se mélanger) est correcte pour les taux de dépôts de l'ordre de quelques secondes.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la croissance des multicouches à température ambiante (300 K) par dynamique moléculaire. Bien que notre taux de dépôt soit beaucoup trop important, nous avons retrouvé les profils chimiques expérimentaux de ces multicouches :

- une interdiffusion limitée sur un plan atomique des atomes du substrat avec les atomes déposés ;
- des interfaces asymétriques dans le cas de l'Au/Ni et de l'Ag/Ni. La première interface est abrupte ce qui est la conséquence d'une interdiffusion limitée dans le substrat. Par contre, la seconde interface est étendue à cause de la rugosité de surface du film de Ni lors de sa croissance.

De plus, nous avons observé la transformation structurale du film de Ni déposé sur un substrat d'Au(001) ou d'Ag(001) pour une épaisseur nominale de 8 monocouches.

Nous avons mis en évidence les différences de nature et de croissance entre nos trois systèmes étudiés :

- les films de Ni et de Co ont une interdiffusion de l'ordre de 10 à 15% avec le substrat d'Au(001), tandis que le film de Ni sur l'Ag(001) est pratiquement pur.

- la croissance de film de Ni sur l’Au ou l’Ag est très rugueuse, ce qui n’est pas le cas de celle du film de Co sur l’Au.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, grâce aux calculs des énergies d’activation, nous avons montré que nous pouvions trouver les phénomènes principaux se déroulant en surface. Notamment, nous avons mis en évidence que l’échange entre un atome d’Au ou d’Ag sur le Ni(011) est un phénomène plus rare que l’échange d’un atome de Ni sur un substrat d’Au(001) ou d’Ag(001). Ainsi, lors de la croissance des multicouches Au/Ni ou Ag/Ni, les atomes d’Au ou d’Ag ne s’échangent pratiquement pas avec les atomes du film de Ni : ils viennent compléter les plans de Ni en surface.

Conclusion

H. Casimir, grand maître de la physique en Hollande, me disait autrefois : «Presque tout ce que nous faisons est écrit sur le sable, et s’efface dans le vent. Toutefois, il nous est peut-être donné d’avoir une tablette de métal sur laquelle nous inscrirons un ou deux signes plus durables.» Ce livre est écrit sur le sable. Mais la plage est belle, et je ne regrette pas de m’y être promené.

Pierre-Gilles DE GENNES (Les objets fragiles)

Le potentiel semi-empirique de ROSATO-GUILLOPÉ-LEGRAND nous a permis de simuler la structure et la croissance des multicouches Au(001)/Ni, Ag(001)/Ni et Au(001)/Co. Nous avons montré (chapitre 1 et 4) que ce potentiel est adapté pour les études structurales (relaxations de surface, alliages binaires, phonons). Il reproduit, en outre, les effets d’ordre chimique (composés ordonnés).

Ce potentiel nous a permis de mener des études sur :

1. des systèmes fermés à 0 K, c.-à-d. des systèmes dont le nombre d’atomes est fixe (relaxations numériques – chapitres 2 et 3, méthode ab-initio – chapitre 4).
2. des systèmes ouverts en fonction de la température (chapitre 5) :
 - croissance de multicouches à température ambiante (dynamique moléculaire) ;
 - calcul des probabilités de divers processus de diffusion en surface qui se déroulent lors de la croissance (énergies d’activation).

Résultats physiques

Le résultat principal des relaxations numériques à 0 K (chapitre 2), est la confirmation de la transition de structure du Ni et du Co vers cinq monocouches : de une à cinq monocouches, le Ni et le Co ont une structure quadratique centrée qui se transforme en une structure hexagonale au delà de cinq monocouches. Cette transformation structurale a été mise en évidence simultanément par des simulations numériques et par des expériences de diffraction de rayons X [57] et de microscopie électronique [58].

À l’aide de relaxations numériques, nous avons étudié, de manière simple, cette transformation en supposant dans un premier temps que les interfaces étaient abruptes.

Nous avons montré, dans le chapitre 3, que la structure quadratique centrée est stabilisée par les contraintes interfaciales exercées par le substrat d’Au(001) sur le film de Ni déposé. Les contraintes internes de multicouches Au/Ni ont été calculées pour différentes épaisseurs de Ni.

Grâce à la définition de critères de stabilité, nous avons donné les domaines de déformations épitaxiales où le Ni peut se déposer de façon cohérente sur un substrat cfc de direction de croissance [001]. Ainsi, pour la déformation imposée par l’Au, la structure quadratique centrée du Ni est instable par un cisaillement de la maille du Ni parallèlement aux interfaces. La structure stable du Ni sur le substrat d’Au(001) est alors une structure hexagonale (hcp ou 4H) où les plans denses sont perpendiculaires à l’interface.

Nous avons montré, par des relaxations numériques et par la méthode ab-initio LMTO, que, lors du dépôt de film de Ni, des atomes d’Au recouvrent le film en surface.

Par dynamique moléculaire, un mécanisme de diffusion a été observé permettant aux adatoms de Ni de s’échanger avec les atomes d’Au du premier plan en surface du substrat.

Pour aller au-delà de notre hypothèse sur les interfaces abruptes, la croissance de différents sandwichs a été simulée par dynamique moléculaire. Grâce aux mécanismes d’échange entre les atomes déposés et les atomes du substrat, une interdiffusion sur un plan du substrat se produit lors de la croissance. Les profils chimiques des courbes expérimentales ont été reproduits de façon satisfaisante. La transformation structurale a été observée pour une épaisseur de 8 monocouches. Cette transformation est retardée par les atomes du substrat incorporés dans le film déposé.

Nous avons donné les énergies d’activation de processus fondamentaux se déroulant lors de la croissance, tels que les mécanismes d’échange. Néanmoins, nous avons montré que l’échange des atomes d’Au ou d’Ag recouvrant les films de Ni ou de Co étaient faibles.

Outils numériques

Dans cette thèse, nous avons utilisé les outils classiques de simulation numérique : relaxation numérique, méthode ab-initio et dynamique moléculaire.

Deux autres outils, plus originaux ont été développés. Le premier est une méthode de calcul des contraintes internes au niveau atomique (chapitre 3). Ces contraintes locales donnent une information plus complète sur l’environnement d’un atome que la simple valeur de l’énergie. Par exemple, cela permet de compléter le calcul de l’énergie de surface par celui des contraintes de surface.

Le deuxième outil développé est le calcul, par l’algorithme d’ULITSKY-ELBER[120], des énergies d’activation de tout processus physique individuel ou collectif. Les énergies d’activation permettent de simuler des phénomènes de l’ordre de la seconde comme une mise en ordre lors d’un recuit. Elles peuvent indiquer aussi les différents modes de croissance d’une multicouche par exemple, en fonction de la température et du taux de diffusion.

Perspectives

Plusieurs questions restent ouvertes. Nous ne nous sommes pas préoccupés de l’influence du magnétisme dans le cas du Ni et du Co. Le magnétisme intervient dans la cohésion des matériaux, et par conséquent dans les mécanismes de croissance. L’interdiffusion aux interfaces n’a pas pu être traitée complètement car les temps de dépôts dans nos simulations sont trop rapides. Enfin, à cause de la petitesse des boîtes périodiques utilisées, nous n’avons pu étudier en détail le mode de croissance du Ni (couche par couche ou par îlots).

Grâce à l’amélioration des performances des ordinateurs et aussi à de nouveaux algorithmes plus performants, il sera sans doute possible de répondre à ces questions dans un proche avenir.

L’intérêt principal de la simulation numérique réside dans une interaction étroite avec l’expérimentation et la théorie. Ainsi, tout au long de cette thèse, je me suis efforcé de

confronter mes résultats aux expériences, en adaptant ou créant, si nécessaire, de nouveaux outils de simulations numériques.

Annexe A

Formules des contraintes et constantes élastiques

Dans le chapitre 3, nous donnons l'expression des contraintes 3.14 et l'expression des contraintes 3.14 et des constantes élastiques 3.21 en fonction des constantes élastiques 3.21 en fonction des dérivées premières et secondes de l'énergie :

$$\sigma_I = \frac{1}{V} \sum_{\{i,j\}} \frac{\partial E}{\partial r^{ij}} \frac{r_\alpha^{ij} r_\beta^{ij}}{r^{ij}} \quad (\text{A.1})$$

$$C_{IJ} = \frac{1}{V} \sum_{\{i,j\}} \sum_{\{k,l\}} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial r^{ij} \partial r^{kl}} - \delta_{\{i,j\},\{k,l\}} \frac{1}{r^{ij}} \frac{\partial E}{\partial r^{ij}} \right] \frac{r_\alpha^{ij} r_\beta^{ij} r_\gamma^{kl} r_\delta^{kl}}{r^{ij} r^{kl}} \quad (\text{A.2})$$

La sommation $\sum_{\{i,j\}}$ se fait sur toutes les paires $\{i, j\}$, $i < j$. Nous avons posé $I = (\alpha\beta)$ et $J = (\gamma\delta)$. $\delta_{\{i,j\},\{k,l\}}$ est le symbole de KRONECKER qui vaut 1 lorsque les paires $\{i,j\}$ et $\{k,l\}$ sont identiques.

Dans cette annexe, nous définissons les dérivées premières et secondes de l'énergie pour un potentiel à N corps. Nous donnons aussi les formes exactes des fonctions définissant notre potentiel.

Expressions du potentiel utilisé

La forme de notre potentiel peut s'écrire :

$$E = \sum_i \left[\sum_j \frac{1}{2} \Phi(r^{ij}) + F(\rho_i) \right] \quad (\text{A.3})$$

avec les expressions de ρ_i et $F(\rho)$ données par :

$$\rho_i = \sum_j \mathcal{V}(r^{ij}) \quad (\text{A.4})$$

$$F(\rho) = -\sqrt{\rho} \quad (\text{A.5})$$

$$(\text{A.6})$$

Les termes $\Phi(r^{ij})$ et $\mathcal{V}(r^{ij})$ sont des fonctions de paire ne dépendant que de la distance r^{ij} entre les atomes i et j .

Pour notre potentiel, Φ et \mathcal{V} s'écrivent :

$$\begin{aligned}\Phi(r^{ij}) &= A_{ij} \exp \left[-p_{ij} \left(\frac{r^{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] & (r^{ij} \leq r_t^p) \\ &A_{ij} \left(r^{ij} - r_c \right)^3 \left[a_p (r^{ij})^2 + b_p r^{ij} + c_p \right] & (r_t^p < r^{ij} \leq r_c) \\ &0 & (r_c^p < r^{ij})\end{aligned}\tag{A.7}$$

$$\begin{aligned}\mathcal{V}(r^{ij}) &= \beta_{ij} \exp \left[-2q_{ij} \left(\frac{r^{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] & (r^{ij} \leq r_t^q) \\ &\beta_{ij} \left(r^{ij} - r_c \right)^3 \left[a_q (r^{ij})^2 + b_q r^{ij} + c_q \right] & (r_t^q < r^{ij} \leq r_c) \\ &0 & (r_c < r^{ij})\end{aligned}$$

Les coefficients a_p , b_p , c_p , a_q , b_q et c_q se calculent en exprimant que les fonctions Φ et \mathcal{V} doivent être dérivables deux fois, ce qui s'écrit :

$$a_p = \frac{\exp \left[-p \left(\frac{r_t^p}{r_0} - 1 \right) \right]}{(r_t^p - r_c)^3} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{p}{r_0} \right)^2 + \frac{3}{r_t^p - r_c} \left(\frac{p}{r_0} \right) + \frac{6}{(r_t^p - r_c)^2} \right] \tag{A.8}$$

$$b_p = \frac{\exp \left[-p \left(\frac{r_t^p}{r_0} - 1 \right) \right]}{(r_t^p - r_c)^3} \left[- \left(\frac{p}{r_0} \right) - \frac{3}{r_t^p - r_c} \right] - 2 r_t^p a_p \tag{A.9}$$

$$c_p = \frac{\exp \left[-p \left(\frac{r_t^p}{r_0} - 1 \right) \right]}{(r_t^p - r_c)^3} - a_p (r_t^p)^2 - b_p r_t^p \tag{A.10}$$

Les trois autres coefficients s'expriment de la même manière en remplaçant p par $2q$ et r_t^p par r_t^q .

Les trois fonctions Φ , \mathcal{V} et F ne dépendent que d'une seule variable. Nous utilisons la notation ' et '' pour désigner les dérivées premières et secondes de ces fonctions. Par exemple pour la fonction F , nous avons :

$$\begin{aligned}F'(\rho) &= \frac{\partial F}{\partial \rho} = \frac{1}{2\sqrt{\rho}} \\ F''(\rho) &= \frac{\partial^2 F}{\partial \rho^2} = -\frac{1}{4\rho\sqrt{\rho}}\end{aligned}$$

Expression des contraintes globales

Avec ces expressions, nous pouvons d'abord calculer la dérivée première de l'énergie en fonction de r^{ij} :

$$\frac{\partial E}{\partial r^{ij}} = \Phi'(r^{ij}) + \left[F'(\rho_i) + F'(\rho_j) \right] \mathcal{V}'(r^{ij}) \quad (\text{A.11})$$

Avec la formule A.2, σ_I s'écrit : Avec la formule A.2, σ_I s'écrit :

$$\sigma_I = \frac{1}{V} \sum_{\{i,j\}} \left[\Phi'(r^{ij}) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\rho_i} + \frac{1}{\rho_j} \right) \mathcal{V}'(r^{ij}) \right] \frac{r_\alpha^{ij} r_\beta^{ij}}{r^{ij}} \quad (\text{A.12})$$

Expression des constantes élastiques

Pour trouver l'expression des constantes élastiques, nous devons calculer la dérivée seconde de E en fonction des r^{ij} . Ce calcul est un peu délicat à cause de la présence d'un terme à N corps $F(\rho)$. En effet, les dérivées des expressions de fonctions de paire $\Phi'(r^{ij})$ et $\mathcal{V}'(r^{ij})$ ne dépendent que de r^{ij} . Ce n'est pas le cas pour $F'(\rho_i)$ qui dépend de tous les r^{ik} . L'expression de la dérivée seconde de E est donc :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial r^{ij} \partial r^{kl}} &= \delta_{\{i,j\},\{k,l\}} \left[\Phi''(r^{ij}) + \left\{ F'(\rho_i) + F'(\rho_j) \right\} \mathcal{V}''(r^{ij}) \right] \\ &+ \left[(\delta_{i,k} + \delta_{i,l}) F''(\rho_i) + (\delta_{j,k} + \delta_{j,l}) F''(\rho_j) \right] \mathcal{V}'(r^{ij}) \mathcal{V}'(r^{kl}) \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

À partir de l'expression de C_{IJ} A.2, À partir de l'expression de C_{IJ} A.2, nous pouvons maintenant écrire :

$$\begin{aligned} C_{IJ} &= \frac{1}{V} \sum_{\{i,j\}} \sum_{\{k,l\}} \left\{ \delta_{\{i,j\},\{k,l\}} \right. \\ &\quad \left[\Phi''(r^{ij}) - \frac{1}{r^{ij}} \Phi'(r^{ij}) + \left(F'(\rho_i) + F'(\rho_j) \right) \left(\mathcal{V}''(r^{ij}) - \frac{1}{r^{ij}} \mathcal{V}'(r^{ij}) \right) \right] \\ &\quad \left. + \left[(\delta_{i,k} + \delta_{i,l}) F''(\rho_i) + (\delta_{j,k} + \delta_{j,l}) F''(\rho_j) \right] \mathcal{V}'(r^{ij}) \mathcal{V}'(r^{kl}) \right\} \frac{r_\alpha^{ij} r_\beta^{ij} r_\gamma^{kl} r_\delta^{kl}}{r^{ij} r^{kl}} \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Annexe B

Critère de stabilité d'une chaîne linéaire

Dans cette annexe, nous donnons le critère de stabilité d'une chaîne linéaire pour un étirement. Nous montrons que lorsqu'il y a instabilité, une dimérisation de la chaîne, qui semblerait être la solution la plus simple, ne se produit pas forcément. Puis nous regardons comment la courbe de dispersion évolue, pour montrer que l'instabilité ne provient pas d'un mode mou.

Considérons une chaîne linéaire d'atomes caractérisée par l'espacement x_0 entre chaque atome.

Soit $E(x)$ l'énergie potentielle par atome. Les expressions de la contrainte et de la constante élastique du système s'écrivent en fonction des dérivées de η (formules 3.14 et 3.21 p.3.14) : (formules 3.14 et 3.21 p.3.14) : (formules 3.14 et 3.21 p.3.14) :

$$\sigma(x_0) = \frac{1}{V(x)} \frac{\partial E}{\partial \eta} \bigg|_{x_0} = \frac{1}{x} \frac{\partial E}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \eta} \bigg|_{x_0} \quad (\text{B.1})$$

$$C(x_0) = \frac{1}{V(x)} \frac{\partial^2 E}{\partial \eta^2} \bigg|_{x_0} = \frac{1}{x} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} \left(\frac{\partial x}{\partial \eta} \right)^2 + \frac{\partial E}{\partial x} \frac{\partial^2 x}{\partial \eta^2} \right] \bigg|_{x_0} \quad (\text{B.2})$$

où $\partial E / \partial x$ est la dérivée de l'énergie en fonction du paramètre de maille et $V(x)$ le volume occupé par un atome.

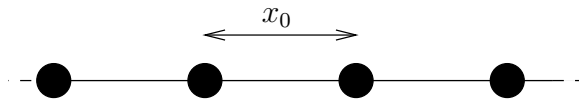


FIG. B.1: Chaîne linéaire périodique

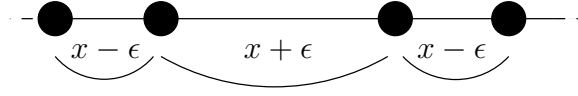


FIG. B.2: Chaîne dimérisée

Les expressions des dérivées de x paramètres du réseau, en fonction de la déformation η , s'écrivent à une dimension (formule 3.11 p.3.11) : (formule 3.11 p.3.11) : (formule 3.11 p.3.11) : (formule 3.11 p.3.11) :

$$\frac{dx}{d\eta} = \frac{x_0^2}{x} \quad (\text{B.3})$$

$$\frac{d^2x}{d\eta^2} = -\frac{x_0^4}{x^3} \quad (\text{B.4})$$

Il est important de noter que x_0 est une constante tandis que x est une variable qui dépend de η .

Les expressions B.2 et B.2 Les expressions B.2 et B.2 Les expressions B.2 et B.2 Les expressions B.2 et B.2 deviennent alors :

$$\sigma(x_0) = \left(\frac{x_0}{x} \right)^2 \frac{dE}{dx} \Big|_{x_0} \quad (\text{B.5})$$

$$C(x_0) = \left(\frac{x_0}{x} \right)^4 \left[x \frac{d^2E}{dx^2} - \frac{dE}{dx} \right] \Big|_{x_0} \quad (\text{B.6})$$

Le coefficient élastique de rigidité \mathcal{B} est alors égal à :

$$\mathcal{B}(x_0) = C(x_0) + \sigma(x_0) = x_0 \frac{d^2E}{dx^2}(x_0) \quad (\text{B.7})$$

La chaîne est stable lorsque \mathcal{B} est positif. La stabilité de la chaîne linéaire est donc pilotée uniquement par le dérivée seconde de l'énergie potentielle. Elle devient instable au point d'inflexion de l'énergie potentielle. Pour un potentiel harmonique, la chaîne linéaire n'est jamais instable lors d'un étirement.

Si nous prenons un potentiel de paire f , l'énergie potentielle du système par atome s'écrit :

$$E(x) = \sum_{i=1}^n f(ix) \quad (\text{B.8})$$

où n définit la portée du potentiel.

La chaîne se dimérise (voir figure B.2) La chaîne se dimérise (voir figure B.2) lorsque $\Delta E_{\text{dimérisation}}$ devient positif. $\Delta E_{\text{dimérisation}}$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{dimérisation}} &= 2f(x) - [f(x + \epsilon) + f(x - \epsilon)] \\ &= -\epsilon^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + O(\epsilon^4) \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

$$(\text{B.10})$$

FIG. B.3: *Vue de la chaîne linéaire relaxée numériquement.*

ϵ est la variation des deux longueurs $(x - \epsilon)$ et $(x + \epsilon)$ intervenant dans la dimérisation, par rapport à la valeur moyenne x . Nous voyons donc que la dimérisation est possible à partir du point d'inflexion du potentiel de paire.

Nous donnons maintenant ces deux valeurs pour un potentiel de LENNARD-JONES au second voisin :

$$f(x) = K \left[\left(\frac{a_0}{x} \right)^{12} - 2 \left(\frac{a_0}{x} \right)^6 \right] \quad (\text{B.11})$$

$$\begin{aligned} E(x) &= f(x) + f(2x) \\ &= K \left[\left(\frac{a_0}{x} \right)^{12} - 2 \left(\frac{a_0}{x} \right)^6 + \left(\frac{a_0}{2x} \right)^{12} - 2 \left(\frac{a_0}{2x} \right)^6 \right] \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

a_0 et K étant respectivement le paramètre de maille et la valeur du minimum d'énergie.

Les deux quantités qui nous intéressent $\partial^2 f / \partial x^2$ et \mathcal{B} s'écrivent au point x_0 :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{12K}{x_0} \left[13 \left(\frac{a_0}{x_0} \right)^{12} - 7 \left(\frac{a_0}{x_0} \right)^6 \right] \quad (\text{B.13})$$

$$\mathcal{B}(x_0) = \frac{12K}{x_0} \left[13 \left(1 + \frac{1}{2^{10}} \right) \left(\frac{a_0}{x_0} \right)^{12} - 7 \left(1 + \frac{1}{2^4} \right) \left(\frac{a_0}{x_0} \right)^6 \right] \quad (\text{B.14})$$

Les deux points d'inflexion sont alors :

$$\begin{aligned} (\text{pour } f) \quad \frac{x_0}{a_0} &= \left(\frac{7}{13} \right)^{\frac{1}{6}} \approx 1.10868 \\ (\text{pour } E) \quad \frac{x_0}{a_0} &= \frac{1}{2} \left(\frac{4097}{35} \right)^{\frac{1}{6}} \approx 1.10587 \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

Ainsi, lorsque nous minimisons numériquement l'énergie d'une chaîne périodique constituée d'une centaine d'atomes, la chaîne préfère développer des cassures, plutôt que de doubler sa maille (voir figure B.3). (voir figure B.3).

Enfin, nous donnons la courbe de dispersion pour trois valeurs de x : une avant l'instabilité, la valeur de x où l'instabilité naît, et une dernière valeur au-dessus de cette instabilité.

Nous voyons, qu'en zéro, la courbe de dispersion varie en k^2 pour la valeur liée à l'instabilité au lieu de k . Ceci est normal, car les coefficients de la matrice élastique de rigidité \mathcal{B} sont reliés aux valeurs des pentes des courbes de dispersion à l'origine. Si une valeur propre s'annule, une courbe de dispersion varie en k^2 .

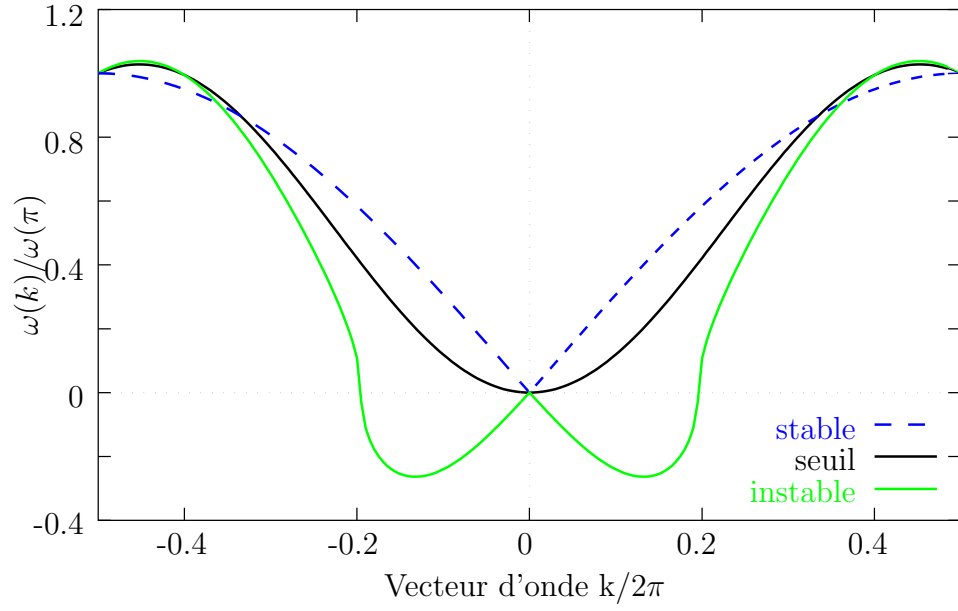


FIG. B.4: Trois courbes de dispersion de la chaîne linéaire avant, pendant et après l'instabilité. Les valeurs imaginaires de ω sont représentées par les valeurs négatives.

Bibliographie

- [1] F. DUCASTELLE, **Computer simulation in materials science : interatomic potentials, simulation techniques and applications**, NATO Advanced Study Institute Series, édité par M. MEYER et V. PONTIKIS (Kluwer Academic Publishers, DORDRECHT, 1991), p. 233–253. 4
- [2] M. C. DESJONQUÈRES et D. SPANJAARD, **Concepts in surface physics** (Springer-Verlag, BERLIN, 1994). 4
- [3] V. ROSATO, M. GUILLOPÉ et B. LEGRAND, *Thermodynamical and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model.*, Phil. Mag. A **59**, p. 321–336 (1989). 4, 6, 10, 16
- [4] F. DUCASTELLE, *Modules élastiques des métaux de transition*, J. Phys. **31**, p. 1055–1062 (1970). 4
- [5] J. EYMERY, *Relations d'épitaxies et modélisations numériques dans le système Au-Ni.* Thèse, L'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1992. 5, 10, 13, 21
- [6] M. W. FINNIS et J. E. SINCLAIR, *A simple empirical N-body potential for transition metals*, Phil. Mag. A **50**, p. 45–55 (1984). 5
- [7] M. S. DAW et M. I. BASKES, *Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals*, Phys. Rev. B **29**, p. 6443–6453 (1984). 5
- [8] M. C. PAYNE, M. P. TETER *et al.*, *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients*, Rev. Mod. Phys. **64**, p. 1045–1097 (1992). 5, 109
- [9] J. H. ROSE, J. R. SMITH, F. GUINEA et J. FERRANTE, *Universal features of the equation of state of metals*, Phys. Rev. B **29**, p. 2963–2969 (1984). 5
- [10] F. WILLAIME et C. MASSOBRIO, *Development of an N-body interatomic potential for hcp and bcc zirconium*, Phys. Rev. B **43**, p. 11653–11665 (1991). 8
- [11] H. L. SKRIVER, **The LMTO Method, muffin-tin orbitals and electronic structure**, Vol. 41 de **Springer Series in Solid-State Sciences** (Springer-Verlag, BERLIN, 1984). 9, 69, 72
- [12] F. CLERI et V. ROSATO, *Tight-binding potentials for transition metals and alloys*, Phys. Rev. B **48**, p. 22–33 (1993). 10, 16, 18
- [13] G. SIMMONS et H. WANG, **Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregated Properties : A Handbook**, 2^eéd. (The M.I.T. Press, CAMBRIDGE, 1971). 12, 13
- [14] H. RAFII-TABAR et A. P. SUTTON, *Long-range Finnis-Sinclair potentials for f.c.c. metallic alloys*, Phil. Mag. Lett. **63**, p. 217–224 (1991). 13

- [15] D. CALVIN et T. M. REED III, *Mixture rules for the Mie ($n,6$) intermolecular pair potential and the Dymond-Alder pair potential*, J. Chem. Phys. **54**, p. 3733 (1971). 13
- [16] D. CALVIN et T. M. REED III, *On a mixture rule for the exponential-6 potential*, J. Chem. Phys. **56**, p. 6262–6263 (1972). 13
- [17] J. EYMERY, F. LANÇON et L. BILLARD, *Au-ni solid solutions studied by numerical relaxation*, J. Phys. I **3**, p. 787–802 (1993). 13, 21
- [18] G. RENAUD, N. MOTTA *et al.*, *Studies of lattice distortions in AuNi solid solutions by exafs and computer simulations*, Sol. Stat. Comm. **63**, p. 569–572 (1987). 13
- [19] G. RENAUD, N. MOTTA, F. LANÇON et M. BELAKHOVSKY, *Topological short-range disorder in $Au_{1-x}Ni_x$ solid solutions : An extended x-ray-absorption fine-structure spectroscopy and computer-simulation study*, Phys. Rev. B **38**, p. 5944–5964 (1988). 13, 23
- [20] G. RENAUD, *Ordre chimique et désordre topologique dans les solutions solides AuNi : Étude par résistivité et par absorption et diffusion du rayonnement synchrotron X*. Thèse, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 1988. 13, 23
- [21] J. P. HIRTH et J. LOTHE, **Theory of dislocations**, 2^eéd. (John Wiley and Sons, NEW YORK, 1982). 15, 77, 78
- [22] W. R. TYSON et W. A. MILLER, *Surface free energies of solid metals : estimation from liquid surface tension measurement*, Surf. Sci. **62**, p. 267–276 (1977). 15, 16, 84
- [23] S. M. FOILES, M. I. BASKES et M. S. DAW, *Embedded-atom method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys*, Phys. Rev. B **33**, p. 7983–7991 (1986). 15
- [24] Y. KUK et L. C. FELDMAN, *Oscillatory relaxation of the $ag(110)$ surface*, Phys. Rev. B **30**, p. 5811–5816 (1984). 16, 17
- [25] J. W. M. FRENKEN et J. F. V. G. ALLAN, *Relation between surface relaxation and surface force constants in clean and oxygen-covered $Ni(001)$* , Phys. Rev. Lett. **51**, p. 1876–1878 (1983). 17
- [26] J. E. DENUTH, P. M. MARCUS et D. W. JEPSEN, *Analysis of low-energy-electron-diffraction intensity spectra for (001) , (110) , and (111) nickel*, Phys. Rev. B **11**, p. 1460–1474 (1975). 17
- [27] G. ALLAN et M. LANNON, *Relaxation near transition metal surfaces*, Surf. Sci. **40**, p. 375–387 (1973). 15
- [28] N. W. ASHCROFT et N. D. MERMIN, **Solid State Physics** (International Edition, FLORIDA, 1976). 16
- [29] W. A. KAMITAKAHARA et B. N. BROCKHOUSE, *Crystal dynamics of silver*, Phys. Lett. **29A**, p. 639–640 (1969). 18
- [30] R. J. BIRGENEAU, J. CORDES, G. DOLLING et A. D. WOODS, *Normal modes of vibration in nickel*, Phys. Rev. **136**, p. 1359–1365 (1964). 18, 19, 20
- [31] J. W. LYNN, H. G. SMITH et R. M. NICKLOW, *Lattice dynamics of gold*, Phys. Rev. B **8**, p. 3493–3499 (1973). 19
- [32] M. S. DAW et R. D. HATCHER, *Application of the embedded atom method to phonons in transition metals*, Solid State Communications **56**, p. 697–699 (1985). 16
- [33] E. A. BRANDES, **Smithells Metals Reference Book**, 6^eéd. (Butterworth, WASHINGTON DC, 1983). 24
- [34] J. N. SHAPIRO, *Lindemann law and lattice dynamics*, Phys. Rev. B **1**, p. 3982–3989 (1970). 17

- [35] S.-A. CHO, *Role of lattice structure on the Lindemann fusion theory of metals*, J. Phys. F : Met. Phys. **12**, p. 1069–1083 (1982). 17
- [36] R. WILSON, E. F. SKELTON et J. L. KATZ, *Measurements of the thermal variation of the x-ray Debye temperature of pure nickel and chromium*, Acta Cryst. **21**, p. 635–638 (1966). 21
- [37] M. SIMERSKÁ, *The temperature dependence of the characteristic Debye temperature of nickel*, Czech. J. Phys. B **12**, p. 858–859 (1962). 21
- [38] *Binary alloy phase diagrams*, Metals Park, Ohio (1986). 19, 22
- [39] T. DEUTSCH, P. BAYLE, F. LANÇON et J. THIBAULT, *Computer simulation of Au(001)/Ni multilayers : comparison with experiments*, J. of Phys. : Condensed Matter **7**, p. 6407–6421 (1995). 27
- [40] S. N. SONG et J. B. KETTERSON, **Electronic and magnetic properties of metals and ceramics**, Vol. 3A de **Materials Sciences and Technology**, édité par R. W. CHAN, P. HAASEN et E. J. KRAMER (VCH, WEINHEIM, 1992), Chap. 6. 28
- [41] A. L. GREER et R. E. SOMEKH, **Processing of Metals and Alloys**, Vol. 15 de **Materials Sciences and Technology**, édité par R. W. CAHN, P. HAASEN et E. J. KRAMER (VCH, WEINHEIM, 1991), Chap. 8. 28
- [42] H. DOHNOMAE, N. NAKAYAMA et T. SHINJO, , Mat. Trans. JIM **31**, p. 615 (1990). 28
- [43] C. A. DOS SANTOS, B. RODMACQ, M. VAEZZADEH et B. GEORGES, *Oscillatory magnetic coupling in Ag/Ni superlattices*, Appl. Phys. Lett. **59**, p. 126–128 (1991). 28
- [44] G. GLADYSZEWSKI, *High resolution studies of interfacial effects by small and large angle x-ray diffraction*, Thin Solid Film **204**, p. 473 (1991). 28
- [45] W. M. C. YANG, T. TSAKALAKOS et J. E. HILLIARD, *Enhanced elastic modulus in composition-modulated gold-nickel and copper-palladium foils*, J. Appl. Phys. **48**, p. 876–879 (1977). 28
- [46] A. F. JANKWOSKI, *Measurement of lattice strain in Au-Ni multilayers and correlation with biaxial modulus effects*, J. Appl. Phys. **71**, p. 1782–1789 (1992). 28
- [47] M. A. WALL et A. F. JANKOWSKI, *Atomic imaging of Au/Ni multilayers*, Thin Solid Film **181**, p. 313–321 (1989). 28
- [48] J. CHANDHURI, M. ALYAN et A. F. JANKOWSKI, *X-Ray characterization of Au/Ni multilayer thin films*, Thin Solid Film **219**, p. 63–68 (1992). 28
- [49] M. IMAFUKU, Y. SASAJIMA, R. YAMAMOTO et M. DOYAMA, *Computer simulations of the structure of the metallic superlattices Au/Ni and Cu/Ni and their elastic moduli*, J. Phys. F : Met. Phys. **16**, p. 823–830 (1986). 28
- [50] A. MITWALSKY, K. SPÖRL et D. WELLER, *Structural properties of Co/Au superlattices investigated by high-resolution transmission electron microscopy*, J. Appl. Phys. **73**, p. 4942–4950 (1993). 28
- [51] F. HAKKENS, A. DE VEIRMAN, W. COENE et F. J. A. DEN BROEDER, *Transmission electron microscopy study of Co/Pd and Co/Au multilayers*, J. Mat. Res. **8**, p. 1019–1027 (1993). 28
- [52] D. RENARD et G. NIHOUL, *Crystal structure of magnetic cobalt layer deposited on a (111) gold surface determined by transmission electron microscopy*, Phil. Mag. B **55**, p. 75–86 (1987). 28
- [53] S. PIZZINI, F. BAUDELET et al., *Structural and magnetic properties of Cu/Co and Au/Co multilayers*, J. Magnetism and Magnetic Mat. **121**, p. 208–212 (1993). 28

- [54] L. WU, K. SHINTAKU, T. SHINJO et N. NAKAYAMA, *Preparation and structural characterization of Co/Au(001) superlattices*, J. Phys. : Condens. Matter **5**, p. 6515–6524 (1993). [28](#)
- [55] B. GILLES, J. EYMERY *et al.*, **Interface Dynamics and Growth**, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., édité par K. S. LIANG, M. P. ANDERSON, R. F. BRUINSMA et G. SCOLES (Material Research Society, PITTSBURG, PENNSYLVANIA, 1992), Vol. 237, p. 511–516. [29](#), [35](#)
- [56] B. GILLES, A. MARTY *et al.*, **Mechanisms of Thin Film Evolution**, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., édité par S. M. YALISOVE, C. V. THOMPSON et D. J. EAGLESHAM (Material Research Society, PITTSBURG, PENNSYLVANIA, 1994), Vol. 317. [30](#), [31](#), [38](#)
- [57] B. GILLES, C. BRIZARD, P. BAYLE et A. MARTY, **Thin Films : stresses and mechanical properties V**, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (Material Research Society, PITTSBURG, PENNSYLVANIA, 1994), Vol. 356. [30](#), [32](#), [33](#), [35](#), [38](#), [39](#), [117](#)
- [58] P. BAYLE, T. DEUTSCH *et al.*, *Au/Ni MBE multilayers : quantitative analysis at the atomic scale of the deformation and of the chemical profiles*, Ultramicroscopy **56**, p. 94–107 (1994). [30](#), [33](#), [34](#), [38](#), [39](#), [41](#), [117](#)
- [59] B. C. BOLDING et E. A. CARTER, *Effect of strain on thin film growth : deposition of Ni on Ag(100)*, Surf. Sci. **268**, p. 142–154 (1992). [31](#), [35](#)
- [60] R. BIERWOLF, M. HOHENSTEIN *et al.*, *Direct measurement of local lattice distortions in strained layer structures by HREM*, Ultramicroscopy **49**, p. 273–285 (1993). [33](#)
- [61] P. BAYLE, *Étude par microscopie électronique à haute résolution de multicouches métalliques à fort désaccord paramétrique : systèmes Au/Ni, Ag/Ni et Au/Co*. Thèse, Université Joseph Fourier, 1994. [35](#), [37](#), [38](#), [82](#), [98](#), [102](#), [104](#)
- [62] L. A. BRUCE et H. JAEGER, *Geometric factors in f.c.c. and b.c.c. metal-on-metal epitaxy : Part I. deposits of Cu and Ni on (001) Ag*, Phil. Mag. **36**, p. 1331–1354 (1977). [35](#)
- [63] F. DUCASTELLE, B. LEGRAND et G. TRÉGLIA, *Surface segregation in transition metal alloys*, Prog. Theor. Phys. Suppl **101**, p. 159–180 (1990). [36](#)
- [64] L. S. PERKINS et A. E. DEPRISTO, *Self-diffusion mechanisms for adatoms on fcc (100) surfaces*, Surf. Sci. **294**, p. 67–77 (1993). [36](#), [111](#), [112](#)
- [65] J. E. BLACK et Z.-J. TIAN, *Complicated exchange-mediated diffusion mechanisms in and on a Cu(100) substrate at high temperature*, Phys. Rev. Lett **71**, p. 2445–2448 (1993). [36](#)
- [66] G. L. KELLOG et P. J. FEIBELMAN, *Surface self-diffusion on Pt(001) by an atomic exchange mechanism*, Phys. Rev. Lett **64**, p. 3143–3146 (1990). [36](#), [111](#)
- [67] C. CHEN et T. T. TSONG, *Displacement distribution and atomic jump direction in diffusion of Ir atoms on the Ir(001) surface*, Phys. Rev. Lett **64**, p. 3147–3150 (1990). [36](#), [111](#)
- [68] G. A. PRINZ, *Stabilization of bcc co via epitaxial growth on gaas*, Phys. Rev. Lett. **54**, p. 1051–1053 (1985). [37](#)
- [69] Y. U. IDZERDA, W. T. ELAM, B. T. JÖNKER et G. A. PRINZ, *Structure determination of metastable cobalt films*, Phys. Rev. Lett. **62**, p. 2480–2483 (1989). [37](#)
- [70] B. I. MIN, T. OGUCHI et A. J. FREEMAN, *Structural, electronic, and magnetic properties of co : Evidence for magnetism-stabilizing structure*, Phys. Rev. B **33**, p. 7852–7854 (1986). [37](#)
- [71] C. BRIZARD, S. PIZZINI et J. R. REGNARD, *Total electron yield studies of (001) Au/Co monocrystalline multilayers*, Solid State Communications **90**, p. 147–149 (1994). [37](#), [38](#), [46](#)
- [72] L. D. LANDAU et E. M. LIFSHITZ, **Theory of Elasticity**, Vol. 7 de **Course of Theoretical Physics** (Pergamon Press, LONDON, 1959). [48](#)

- [73] Y. ADDA, J. M. DUPOUY, J. PHILIBERT et Y. QUÉRÉ, **Éléments de Métallurgie Physique** (Commissariat à l'Énergie Atomique, SACLAY, 1976), Vol. 1, Chap. 5. 48
- [74] F. LANÇON, *Une modélisation de la structure des verres métalliques : analyse microscopique, confrontation avec l'expérience*. Thèse d'état, L'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1984. 48
- [75] D. C. WALLACE, **Thermodynamics of crystals** (John Wiley, NEW YORK, 1972). 48, 52, 53
- [76] D. C. WALLACE, *Thermoelastic theory of stressed crystals and higher-order elastic constants*, Solid State Physics **25**, p. 301–405 (1970). 48, 53
- [77] J. W. MARTIN, *Many-body forces in metals and the Brugger elastic constants*, J. Phys. C : Solid State Phys. **8**, p. 2837–2857 (1975). 50
- [78] J. W. MARTIN, *Many-body forces in metals and the brugger elastic constants : II. Inner elastic constants*, J. Phys. C : Solid State Phys. **8**, p. 2858–2868 (1975). 50
- [79] M. BORN et K. HUANG, **Dynamical Theory of Crystal Lattices** (Clarendon Press, OXFORD, 1954). 52
- [80] A. MIRGORODSKY et M. SMIRNOV, *Soft modes and proper ferroelasticity i : A background*, Ferroelectrics **159**, p. 139–144 (1994). 52
- [81] J. WANG, S. YIP, S. R. PHILLPOT et D. WOLF, *Crystal instabilities at finite strain*, Phys. Rev. Lett. **71**, p. 4182–4185 (1993). 53
- [82] Z. S. BASINSKI, M. S. DUESBERY, A. P. POGANY et R. TAYLOR, *An effective ion-ion potentiel for sodium*, Canad. J. Phys. **48**, p. 1480–1489 (1970). 60
- [83] Z. S. BASINSKI, M. S. DUESBERY et R. TAYLOR, *Influence of shear stress on screw dislocations in a model sodium lattice*, Canad. J. Phys. **49**, p. 2160–2180 (1971). 60
- [84] T. EGAMI, K. MAEDA et V. VITEK, *Structural defects in amorphous solids : A computer simulation study*, Phil. Mag. A **41**, p. 883–901 (1980). 60
- [85] D. SROLOVITZ, K. MAEDA, V. VITEK et T. EGAMI, *Structural defects in amorphous solids : Statistical analysis of a computer model*, Phil. Mag. A **44**, p. 847–866 (1981). 60
- [86] T. EGAMI et D. SROLOVITZ, *Local structural fluctuations in amorphous and liquid metals : A simple theory of the glass transition*, J. Phys. F : Met. Phys. **12**, p. 2141–2163 (1982). 60
- [87] J. F. LUTSKO, *Stress and elastic constants in anisotropic solids : Molecular dynamics*, J. Apply. Phys. **64**, p. 1152–1154 (1988). 60
- [88] M. METHFESSEL, *Elastic constants and phonon frequencies of si calculated by a fast full-potential linear-muffin-tin-orbital method*, Phys. Rev. B **38**, p. 1537–1540 (1988). 69
- [89] O. LE BACQ, *Calcul de l'énergie totale des solides par la méthode de la fonctionnelle de la densité LMTO-ASA. application au système Ni-V*. Mémoire de D.E.A., INPG, 1994. 69
- [90] A. KATSNELSON, V. STEPANYUK, A. I. SZÁSZ et O. V. FARBEROVICH, **Computational Methods in Condensed Matter : Electronic Structure**, 1^{re}éd. (American Insitute of Physics, NEW YORK, 1994). 69
- [91] E. WIMMER, *Computational materials design : A perspective for atomistic aproaches*, J. Computer-Aided Materials Design **1**, p. 215–242 (1993). 69
- [92] P. HOHENBERG et W. KOHN, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. **136**, p. B864–871 (1964). 70
- [93] W. KOHN et L. J. SHAM, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Phys. Rev. A **140**, p. 1133–1138 (1965). 70

-
- [94] L. HEDIN et B. I. LUNDQVIST, *Explicit local exchange-correlation potentials*, J. Phys. C **4**, p. 2064–2083 (1971). 72
- [95] V. VON BARTH et L. HEDIN, *A local exchange-correlation potential for the spin polarized.*, J. Phys. C **5**, p. 1629–1642 (1972). 72
- [96] O. K. ANDERSEN, *Linear methods in band theory*, Phys. Rev. B **12**, p. 3060–3083 (1975). 75
- [97] M. METHFESSEL et M. VAN SCHILFGAARDE, *Derivation of force theorems in density-functional theory : Application to the full-potential LMTO method*, Phys. Rev. B **48**, p. 4937–4940 (1993). 76
- [98] N. M. ROSENGAARD et H. L. SKRIVER, *Calculated stacking-fault energies of elemental metals*, Phys. Rev. B **47**, p. 12865–12873 (1993). 77, 78
- [99] A. PASTUREL, 1995, communication privée. 78
- [100] K. STOKBRO et K. W. JACOBSEN, *Simple model of stacking-fault energies*, Phys. Rev. B **47**, p. 4916–4921 (1993). 78, 81
- [101] S. CRAMPIN, K. HAMPEL, D. D. VVEDENSKY et J. M. MACLAREN, *The calculation of stacking fault energies in close-packed metals*, J. Mater. Res. **5**, p. 2107–2119 (1990). 78, 80
- [102] Z. W. LU, S.-H. WEI *et al.*, *First-principles statistical mechanics of structural stability of intermetallic compounds*, Phys. Rev. B **44**, p. 512–544 (1991). 88
- [103] M. SCHNEIDER, A. RAHMAN et I. K. SCHULLER, *Role of relaxation in epitaxial growth : A molecular-dynamics study*, Phys. Rev. Lett. **55**, p. 604–606 (1985). 89
- [104] P. A. TAYLOR et B. W. DODSON, *Molecular-dynamics simulation of the growth of strained-layer lattices*, Phys. Rev. B **36**, p. 1355–1357 (1987). 89
- [105] S. DAS SARMA, S. M. PAIK, K. E. KHOR et A. KOBAYASHI, *Atomistic numerical simulation of epitaxial crystal growth*, J. Vac. Sci. Technol. B **5**, p. 1179–1183 (1993). 89
- [106] E. AUBIN et L. J. LEWIS, *Growth of metallic superlattices by sequential deposition of atoms*, Phys. Rev. B **47**, p. 6780–6783 (1993). 89
- [107] M. SCHNEIDER, I. K. SCHULLER et A. RAHMAN, *Epitaxial growth of silicon : A molecular-dynamics simulation*, Phys. Rev. B **36**, p. 1340–1343 (1987). 89
- [108] C. MOTTET, G. TRÉGLIA et B. LEGRAND, *Structures of a Ag monolayer deposited on Cu(111), Cu(100), and Cu(110) substrates : An extended tight-binding quenched-molecular-dynamics study*, Phys. Rev. B **46**, p. 16018–16030 (1992). 89
- [109] T. J. RAEKER, D. E. SANDERS et A. E. DEPRISTO, *Molecular dynamics simulations of metal adsorbates on metal surfaces : Rh on Ag(100)*, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, p. 3531–3536 (1990). 89
- [110] T. J. RAEKER et A. E. DEPRISTO, *Theoretical studies of dynamical phenomena in epitaxial surface systems*, Surf. Sci. **248**, p. 134–146 (1991). 89
- [111] U. LANDMAN et W. D. LUEDTKE, *Nanomechanics and dynamics of tip-substrate interactions*, J. Vac. Sci. Technol. B **9**, p. 414–423 (1991). 89
- [112] W. D. LUEDTKE et U. LANDMAN, *Solid and liquid junctions*, Computational Materials Science **1**, p. 1–24 (1992). 89
- [113] W. D. LUEDTKE et U. LANDMAN, *Stability and collapse of metallic structures on surfaces*, Phys. Rev. Lett. **73**, p. 569–572 (1994). 89
- [114] W. D. LUEDTKE et U. LANDMAN, *Metal-on-metal thin-film growth : Au/Ni(001) and Ni/Au(001)*, Phys. Rev. B **44**, p. 5970–5972 (1991). 90

-
- [115] U. LANDMAN et W. D. LUEDTKE, *Atomistic processes of surface and interface formation*, Applied Surface Science **60**, p. 1–12 (1992). 90
- [116] C. W. GEAR, *The numerical integration of ordinary differential equations*, Math. Comp. **21**, p. 146 (1967). 90
- [117] D. J. EVANS et G. P. MORRIS, *The isothermal/isobaric molecular dynamics ensemble*, Phys. Lett. **98A**, p. 433–436 (1983). 90
- [118] H. J. C. BERENDSEN et W. F. VAN GUNSTEREN, **Molecular-dynamics of simulation of statistical mechanical systems**, NATO, édité par G. CICCOTTI et W. G. HOOVER (North Holland, AMSTERDAM, 1986), p. 43–65. 90
- [119] B. GILLES, 1995, communication privée. 99
- [120] A. ULITSKY et R. ELBER, *A new technique to calculate steepest descent paths in flexible polyatomic systems*, J. Chem. Phys. **92**, p. 1510–1511 (1990). 105, 109, 118
- [121] Z. ZHANG, Y.-T. LU et H. METIU, *Pathways for dimer string growth during Si deposition on Si(100)-2x1*, Surf. Sci. Lett. **255**, p. L543–L549 (1991). 105
- [122] Z. ZHANG, Y.-T. LU et H. METIU, *Kinetic mechanism for the transformation of single-layer steps into double-layer steps by Si deposition on a vicinal Si(100) surface*, Phys. Rev. B **46**, p. 1917–1920 (1992). 105
- [123] Z. ZHANG et M. G. LAGALLY, *Atomic-scale mechanisms for surfactant-mediated layer-by-layer growth in homoepitaxy*, Phys. Rev. Lett. **72**, p. 693–696 (1994). 105
- [124] A. F. VOTER et J. D. DOLL, *Transition state theory description of surface self-diffusion : Comparison with classical trajectory results*, J. Chem. Phys. **80**, p. 5832–5838 (1984). 105, 109
- [125] R. CZERMINSKI et R. ELBER, *Reaction path study of conformational transitions in flexible systems : Applications to peptides*, J. Chem. Phys. **92**, p. 5580–5601 (1990). 106
- [126] J. B. ADAMS, S. M. FOILES et W. G. WOLFER, *Self-diffusion and impurity diffusion of fcc metals using the five-frequency model and the embedded atom method*, J. Mater. Res. **4**, p. 102–112 (1989). 110
- [127] C. P. FLYNN, **Point defects and diffusion** (Clarendon press, OXFORD, 1972), p. 336. 110
- [128] C. P. FLYNN, *Atomic migration in monoatomic crystals*, Phys. Rev. **171**, p. 682–698 (1968). 110
- [129] J. VILLAIN et A. PIMPINELLI, **Physique de la croissance cristalline** (Eyrolles et Commissariat à l'énergie atomique, PARIS, 1995). 110
- [130] R. M. LYNDEN-BELL, *Migration of adatoms on the (100) surface of face-centred-cubic metals*, Surf. Sci. **259**, p. 129–138 (1991). 112
- [131] C. L. LIU, J. M. COHEN, J. B. ADAMS et A. F. VOTER, *EAM study of surface self-diffusion of single adatoms of fcc metals Ni, Cu, Al, Ag, Au, Pd, and Pt*, Surf. Sci. **253**, p. 334–344 (1991). 112
- [132] M. VILLARBA et H. JÓNSSON, *Diffusion mechanisms relevant to metal crystal growth : Pt/Pt(111)*, Surf. Sci. **317**, p. 15–36 (1994). 112
- [133] A. P. SUTTON et J. CHEN, *Long-range Finnis-Sinclair potentials*, Phil. Mag. Lett. **61**, p. 139–146 (1990). 112
- [134] R. T. TUNG et W. R. GRAHAM, *Single atom self-diffusion on nickel surfaces*, Surf. Sci. **97**, p. 73–87 (1980). 112

- [135] K. W. JACOBSEN, J. K. NØRSKOV et M. J. PUSKA, *Interatomic interactions in the effective-medium theory*, Phys. Rev. B **35**, p. 7423–7442 (1987). [112](#)
- [136] S. B. SINNOTT, M. S. STAVE, T. J. RAEKER et A. E. DEPRISTO, *Corrected effective-medium study of metal-surface relaxation*, Phys. Rev. B **44**, p. 8927–8941 (1991). [112](#)
- [137] L. P. NIELSEN, F. BESENBACHER *et al.*, *Initial growth of Au on Ni(110) : surface alloying of immiscible metals*, Phys. Rev. Lett. **71**, p. 754–757 (1993). [114](#)
- [138] L. P. NIELSEN, F. BESENBACHER *et al.*, *Dealloying phase separation during growth of Au on Ni(110)*, Phys. Rev. Lett. **74**, p. 1159–1162 (1995). [114](#)

Résumé

L'objet de cette thèse est la simulation des multicouches métalliques Au(001)/Ni, Ag(001)/Ni et Au(001)/Co élaborées par épitaxie par jets moléculaires. Les systèmes étudiés ont la particularité de présenter une grande différence de paramètre de maille (de l'ordre de 16%).

Un potentiel semi-empirique basé sur la méthode des liaisons fortes permet de modéliser les interactions atomiques entre l'Au, l'Ag, le Ni et le Co.

Des simulations à 0 K (relaxation numérique) et à 300 K (dynamique moléculaire) ont mis en évidence une transition de structure du film de Ni ou de Co : de une à cinq monocouches, le Ni et le Co ont une structure quadratique centrée qui se transforme en une structure hexagonale au delà de cinq monocouches.

L'étude de la stabilité et des contraintes internes du film de Ni sur un substrat Au(001) est abordée. Une méthode ab-initio (LMTO) permet d'affiner nos résultats.

La croissance de ces multicouches par dynamique moléculaire a mis en évidence un mécanisme d'échange entre les atomes déposés (Ni ou Co) et les atomes du substrat (Au ou Ag). Les énergies d'activation de divers processus de diffusion sont en outre calculées.

Ces résultats ont été corrélés à d'autres méthodes telles que le RHEED, la diffraction de rayons X, l'EXAFS et la microscopie électronique à haute résolution.

Mots Clefs

Multicouches métalliques

Simulation numérique

Au, Ag, Ni, Co

Croissance

LMTO